

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edith CLAR

Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.T.

Licenciée ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Obtention

**et propriétés de carbures métalliques
simples et mixtes à grain fin**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 Mai 1964, devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS ... Président

R. BERNARD...
J.-C. MERLIN..
F. GALLAIS....

} Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gaillleton, 42

1964

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edith CLAR

Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.T.
Licenciée ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Obtention

**et propriétés de carbures métalliques
simples et mixtes à grain fin**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 Mai 1964, devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS ... Président

R. BERNARD ...
J.-C. MERLIN .. } Examineurs
F. GALLAIS ...

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Galléton, 42

1964

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edith CLAR

Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.T.
Licenciée ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Obtention

**et propriétés de carbures métalliques
simples et mixtes à grain fin**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 Mai 1964, devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS ...	Président
R. BERNARD ...	} Examinateurs
J.-C. MERLIN ..	
F. GALLAIS ...	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0003

UNIVERSITE DE LYON.

FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs.

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques

MM. LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire.

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences.

Mle MAITROT	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
MARTEL	Mécanique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS Louis	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT Roger	Physique M. P. C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif.

M. BURNET

Secrétaire

Principal honoraire

M. ROUX

שמחולי תמיד הוסך והחזקת לתקן בלי הרף סה שרבשתי ולהרחיב בתדירות

Maïmonide
" Le Guide des Egarés "

A MES PARENTS,

—————

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de la Faculté des Sciences de LYON sous la direction du Professeur R. PÂRIS . Je suis heureuse d'exprimer ici toute ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire, les conseils et la sollicitude qu'il n'a cessé de me prodiguer, et l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches.

Que Monsieur le Professeur R. BERNARD, qui a bien voulu accepter de faire partie de mon Jury de thèse, trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur J. C. MERLIN a suivi avec bienveillance mes travaux et a toujours accepté avec une extrême gentillesse de me faire bénéficier de sa haute compétence. Je l'en remercie très chaleureusement.

Que Monsieur le Professeur F. GALLAIS, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, ainsi que tous mes anciens professeurs, à qui je dois ma formation scientifique, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Messieurs BERNARD et MAIRE, Directeurs des Recherches des Compagnies Pechiney et Pechiney-Saint-Gobain ; c'est l'aide matérielle que m'ont accordée ces Compagnies qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ici à Mademoiselle Germaine THOMAS, Chargée de recherches au C. N. R. S. , toute ma reconnaissance pour ses nombreux encouragements, ses conseils judicieux, et son amicale compréhension.

Je remercie très vivement Madame MCSONI pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée dans la partie radiocristallographique de ce travail.

Puissent enfin tous mes camarades du Laboratoire trouver ici l'expression de ma cordiale sympathie.

INTRODUCTION.

"Il est vraisemblable que, dans les premières périodes géologiques de la Terre, la presque totalité du carbone se trouvait sous forme de carbures métalliques" écrivait MOISSAN en 1897⁺. Le créateur du four électrique, véritable pionnier de la chimie des hautes températures, avait préparé entre autres, dès cette époque, à peu près tous les carbures simples, les avait analysés et en avait donné les principales caractéristiques physiques et chimiques. Celles-ci lui laissaient déjà prévoir des applications industrielles mais, à l'aube du XX^e Siècle, le savant préférait encore mettre l'accent sur l'aspect spéculatif de ses découvertes : les carbures métalliques considérés comme constituants de l'écorce terrestre auraient pu, sous l'action de l'eau, conduire aux hydrocarbures gazeux que des réactions ultérieures auraient transformés en hydrocarbures liquides.

Si cette hypothèse de l'origine minérale des pétroles a définitivement cédé la place à une théorie biochimique vérifiée, il n'en demeure pas moins que les carbures métalliques constituent aujourd'hui des produits importants de l'Industrie. Nous ne saurions mieux rendre témoignage à l'œuvre de MOISSAN dans ce domaine qu'en reproduisant cette phrase de spécialistes⁺⁺ : "Pratiquement, tout ce que nous avons fait depuis (MOISSAN), c'est d'avoir appris à nous servir des matériaux que le grand Français présenta au début du Siècle".

En réalité les méthodes mêmes d'obtention de ces produits se sont perfectionnées soit dans le dessein d'obtenir des composés plus diversifiés, soit pour de simples nécessités économiques. Sauf pour certaines fabrications encore aujourd'hui très importantes comme celle du carbure de calcium par exemple, on a progressivement abandonné les techniques originales de réaction en milieu fondu du carbone sur les oxydes ; des réactions en phase solide, plus lentes mais plus faciles à contrôler leur furent substituées. Lorsque se manifestent des exigences particulières de pureté des produits préparés, les réactions faisant intervenir

⁺ H. MOISSAN. - Le Four Electrique, p. 342.

⁺⁺ P. SCHWARZKOPF et R. KIEFFER. - Refractory Hard Metals - Macmillan (1953).

des phases gazeuses paraissent avoir la préférence. Nous avons donc jugé utile de présenter, dans un premier chapitre, un bref panorama des diverses méthodes d'obtention des carbures métalliques.

A de très rares exceptions près, il apparaît que toutes ces méthodes mettent en jeu des températures relativement élevées, qu'elles conduisent, de ce fait, à des produits bien cristallisés.

Le problème que nous nous sommes posé étant essentiellement d'obtenir des carbures à grain fin, c'est-à-dire constitués de très petits cristaux élémentaires, et même, si possible, de structure désordonnée se rapprochant de l'état amorphe, devait nous amener à rechercher des conditions de travail à basse température, donc à faire intervenir des substances très réactives. Afin de profiter de tous les avantages qu'offrent la réaction d'un hydrocarbure sur un oxyde (excellent contact entre la phase gazeuse carburante et la poudre d'oxyde, matières premières d'accès facile et économique), nous avons choisi le méthane comme agent de carburation ; pour éviter cependant qu'il ne subisse un craquage indésirable, nous l'avons dilué par de l'hydrogène : Les données thermodynamiques permettent de prévoir assez bien les conditions dans lesquelles il faut se placer pour espérer carburer les oxydes métalliques par les mélanges méthane-hydrogène : ces calculs font l'objet de notre deuxième Chapitre.

Qu'il s'agisse des réactions de carburation elles-mêmes ou des moyens de caractérisation des produits obtenus (analyses chimique, cristallographique, thermogravimétrique ; surfaces spécifiques), nous n'avons mis en œuvre que des techniques classiques. Leurs conditions d'emploi sont brièvement résumées dans le chapitre III.

Quant aux résultats obtenus, ils seront rassemblés dans les deux derniers chapitres :

- Le Chapitre IV se rapporte à l'obtention et aux propriétés des carbures simples des principaux métaux appartenant aux groupes IV, V, VI et VII de la classification périodique.

- Le Chapitre V étend ces résultats à quelques solutions solides de carbures cubiques.

Nous réservant d'insister, dans nos conclusions générales, sur l'intérêt pratique que présentent les carbures préparés selon notre procédé, nous croyons utile de reproduire dès à présent, sur le tableau I, les principales constantes caractéristiques des carbures simples telles que les ont données SCHWARZKOPF et KIEFFER dans l'ouvrage cité plus haut.

TABLEAU I.

	Système cristallin.	Constantes de réseau (Å)	Densité (g/cm ³)	P F (°C)
TiC	C F C ⁺	4,32	4,9	3250
ZrC	C F C	4,685	6,4	3175
HfC	C F C	4,64	12,7	3890
VC	C F C	4,16	5,8	2830
NbC	C F C	4,461	7,85	3500
Ta ₂ C	H	a = 3,09; c = 4,93	15,2	
TaC	C F C	4,455	14,5	3880
Cr ₃ C ₂	O	a = 2,82; b = 5,53; c = 11,47	6,7	1895
Mo ₂ C	H	a = 3,00; c = 4,72	9,2	2690
W ₂ C	H	a = 2,98; c = 4,71	17,3	2730
WC	H	a = 2,90; c = 2,83	15,8	2630(d) ⁺⁺
ThC	C F C	5,34	10,7	2625
ThC ₂	M	a = 6,53; b = 4,24; c = 6,56	9,6	2655
UC	C F C	4,95	13,6	2475
U ₂ C ₃	C C	8,09	12,9	1800(d)
UC ₂	Q C	a = 3,52; b = 5,99	11,7	2375

⁺ C F C : Cubique à faces centrées

⁺⁺ (d) décomposition

O : orthorhombique

H : hexagonal

M : monoclinique

C C : cubique centré

Q C : quadratique centré.

(d'après SCHWARZKOPF et KIEFFER.)

CHAPITRE I.

RESUME BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES METHODES
D'OBTENTION DES CARBURES METALLIQUES.

CHAPITRE I .

RESUME BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES METHODES D'OBTENTION DES CARBURES METALLIQUES.

Assez diversifiées dans leur principe et leurs modalités d'application, d'intérêt très inégal au point de vue pratique et économique, les méthodes d'obtention des carbures métalliques peuvent être classées, suivant une optique particulièrement adaptée à l'exposé du présent travail, en deux grandes catégories :

- celles qui utilisent le carbone comme agent de carburation ,
- celles qui font appel au méthane ou à tout autre gaz carboné.

Quelques préparations d'emploi limité seront en outre signalées afin de compléter cette revue d'ensemble. Ne pouvant cependant donner à cette introduction bibliographique un volume excessif, nous prions le lecteur, curieux de plus amples détails, de se reporter soit aux articles originaux indiqués dans le présent chapitre, soit aux ouvrages généraux de SCHWARZKOPF et KIEFFER (103), de MILLER (73), soit aux Traités tels que celui de PASCAL (84, 85, 86, 87, 88).

1. - METHODES GENERALES NE FAISANT PAS APPEL AU METHANE.

1. 1. - Action du carbone sur le métal.

Cette méthode de préparation procède par synthèse directe suivant la réaction générale :



L'union des éléments se fait soit en phase liquide par fusion à très haute température, soit en phase solide par réaction à des températures bien inférieures aux points de fusion des carbures.

1. 1. 1. - Réaction en phase liquide.

Ces réactions nécessitent des températures de 2500°C à 4000°C. Les produits de départ : métal et carbone (généralement sous forme de graphite) sont fondus dans un four à tube de carbone, un four à haute fréquence ou un four à arc (éventuellement sous vide). La réaction, très rapide, ne demande que quelques minutes.

La température de décomposition du carbure n'est souvent supérieure à celle du point de fusion que de quelques dizaines de degrés. Or, il est très difficile de régler avec précision la température du four, du fait même que la mesure exacte de telles températures est une opération délicate. Il peut donc se produire une décarburation partielle et le produit refroidi révèle la présence simultanée de carbure, de métal et de graphite libre. On conçoit qu'une telle méthode soit peu employée.

Un procédé qui permet d'opérer à température plus basse consiste à utiliser un bain de métal fondu : aluminium, cuivre ou nickel. Le mélange du métal à carburer en poudre fine, de carbone et d'aluminium par exemple, est porté à la fusion vers 2000°C. A la fin de l'opération l'aluminium et le carbure d'aluminium sont éliminés par attaque chlorhydrique. On obtient les mêmes résultats à partir d'un ferro-alliage fondu avec du carbone en isolant comme précédemment le carbure ou les carbures doubles obtenus.

Le seul carbure préparé par fusion sur une échelle industrielle est l'hémi-carbure de tungstène W_2C à une température de 3000°C-3500°C (103).

1. 1. 2. - Réaction en phase solide.

La plupart des métaux réagissent avec le carbone bien en dessous de la température de fusion. Cette réaction entre phases solides est lente, mais conduit à des carbures plus purs que ceux qu'on obtient en milieu fondu. Il n'y a en effet pas à craindre de décarburation par décomposition. Dans cette technique, on utilise un métal à l'état de poudre de la granulométrie la plus fine possible, condition essentielle d'une bonne réactivité. Le carbone peut être engagé sous forme de graphite, suie, charbon de bois, charbon de sucre, noir de lampe, noir de méthane, "carbon black". On préfère l'utiliser sous la forme la plus amorphe et par conséquent la plus réactive. Le mélange est obtenu par broyage à sec ou broyage humide de façon telle que les constituants pulvérulents soient intimement mêlés.

Si la réaction peut s'effectuer quelquefois directement par chauffage du mélange des poudres, il est généralement plus avantageux de comprimer ce mélange soit avant chauffage afin de le densifier, soit à chaud, ce qui favorise le frittage des poudres et augmente ensuite considérablement la vitesse de réaction.

Afin d'éviter l'oxydation, il est absolument nécessaire d'effectuer ces opérations en atmosphère soit inerte (argon - hélium), soit réductrice (hydrogène). Dans certains cas, on peut avoir intérêt à travailler sous vide.

Les températures auxquelles se forment ainsi les différents carbures sont rassemblées dans le tableau II (4^e colonne) ; on les obtient facilement au moyen de fours à résistances (métal, tube de carbone, grains de carbone) ou de fours à induction.

La vitesse de réaction croît avec la température mais on opère toujours le plus bas possible afin d'éviter que les grains ne grossissent trop. Ceci est important pour la pureté du carbure et ses utilisations ultérieures (possibilités de frittage ou réactivité).

En raison du prix des métaux purs, ce procédé de réaction en phase solide est peu employé à l'échelle industrielle sauf pour le molybdène, le tungstène, le tantale et l'uranium.

REMARQUE.

Lorsque la réaction est effectuée en atmosphère d'hydrogène les quantités de carbone à employer excèdent de 5 à 10 % les quantités stœchiométriques car ce carbone peut réagir lui-même sur l'hydrogène d'après l'équilibre :

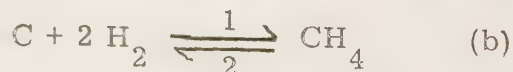


TABLEAU II .

Carbure	Oxyde + carbone Température(°C)	Références	Métal + carbone Température(°C)	Références
Ti C	1700-2100	2 - 31	1800	25
Zr C	1900-2100	2 - 31 - 90	1400-1600	103
Hf C	1500-1700	39		
V C	1100-1200	31		
Nb C	1600-1700	10 - 99	1600-1700	10
Ta C	1400-1500	99	1600	73
Cr ₃ C ₂	1400-1800	103		
Mo ₂ C	1200-1400	103	1100-1200	31
Mo ₂ C			1500	31
W ₂ C			1600	86
W C	1400-1600	103	1300-1400	12-57
U C ₂	2100	20		
U C ²			1000	22

Les hydrocarbures formés agissent en partie comme agents de carburation selon :



Cet effet carburant est par contre négligeable dans les fours sous hydrogène à pression réduite .

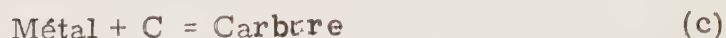
On ajoute parfois de faibles quantités d'hydrocarbures (méthane, propane) pour augmenter la teneur en carbone de l'atmosphère protectrice et éviter ainsi que l'équilibre (b) ne se déplace dans le sens 1 .

Aux températures utilisées la quantité d'hydrocarbures à ajouter est limitée par le danger de dépôt de carbone libre (sens 2).

HÜTTIG, FATTINGER et KOHLA (50) ont constaté qu'il suffisait d'ajouter un halogénure d'hydrogène, HCl par exemple, si l'on voulait augmenter la teneur en hydrocarbure du mélange gazeux. A titre d'exemple, le mélange employé pour la préparation du carbure de tungstène W C à 1050°C est constitué de 6 parties d'hydrogène, 1,3 partie de HCl et 0,5 % de propane.

1.2. - Action du carbone sur l'oxyde.

La méthode exposée ci-après combine la réduction de l'oxyde à la carburation du métal et de l'oxyde. A haute température les réactions se font avec dégagement d'oxyde de carbone (31).



Comme dans le paragraphe 1.1., nous distinguerons deux possibilités de réalisation : en phase liquide et en phase solide.

1.2.1. - Réaction en phase liquide.

L'obtention des carbures par action du carbone sur les oxydes à l'état fondu revêt surtout un intérêt historique. C'est en effet ainsi que TROOST(110) et MOISSAN (75) ont obtenu, pour la première fois, la plupart de ces composés.

Présentant les mêmes inconvénients que ceux signalés dans le paragraphe 1.1.1., un tel procédé n'offre de ce fait aucun intérêt industriel.

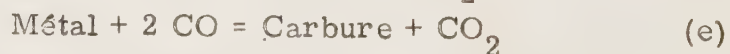
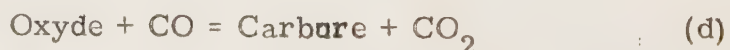
1.2.2. - Réaction en phase solide.

Il est possible de faire réagir le carbone sur l'oxyde à des températures nettement inférieures aux températures de fusion.

La matière première est un oxyde très divisé, c'est-à-dire de granulométrie très fine. Les conditions de travail (préparation de la charge, compression, atmosphère utilisée et type des fours) sont très analogues à celles décrites au paragraphe 1.1.2.

Par contre, la quantité de carbone nécessaire à la réduction et à la carburation est inférieure de 15 à 20 % à la quantité stœchiométrique relative aux équations (a) et (b). Et ceci pour trois raisons :

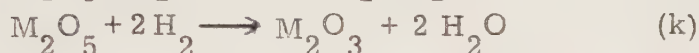
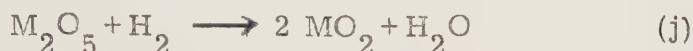
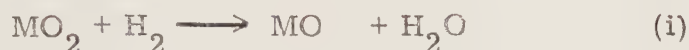
- Tout d'abord, l'oxyde de carbone dégagé est lui-même un agent carburant. En effet, à la température à laquelle on opère, les réactions suivantes peuvent se produire :



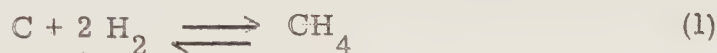
Il faut également tenir compte de l'équilibre :



- La deuxième raison est l'action du gaz protecteur. Les réactions ont généralement lieu en présence d'hydrogène qui peut lui-même réduire les oxydes en oxydes inférieurs :



- Enfin, l'action de l'hydrogène sur les parois de l'enceinte réactionnelle (si celle-ci est en graphite) peut augmenter la teneur en carbone de l'atmosphère gazeuse d'après l'équilibre :



Ce procédé de carburation est certainement le plus largement pratiqué actuellement car il fait appel aux matières premières les plus économiques. C'est ainsi, par exemple, que l'on obtient industriellement les carbures de titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium et chrome.

On trouvera dans la deuxième colonne du tableau II l'indication des domaines de température où se réalisent de telles carburations.

1.3. - Electrolyse de sels fondus.

Les travaux d'ANDRIEUX et de WEISS (4, 5, 113) sur la préparation des carbures de molybdène et de tungstène ont ouvert une nouvelle voie de recherches : la carburation par le carbone provenant de l'électrolyse des carbonates fondus.

Ce carbone se combine au métal produit par l'électrolyse de l'oxyde MoO_3 (ou W O_3) dissous dans le bain.

Une première difficulté vient du fait que l'électrolyse du carbonate de sodium fondu ou d'un mélange de carbonate de sodium et de fluorure de sodium, ne libère pas une quantité de carbone assez importante. Il en est de même du mélange carbonate de potassium - fluorure de potassium. Par contre, l'électrolyse des carbonates de lithium et de baryum produit une plus grande quantité de carbone. Les auteurs utilisent les mélanges eutectiques suivants : chlorure de baryum et chlorure de sodium ou chlorure de baryum et chlorure de lithium, qu'ils ajoutent au bain de carbonates.

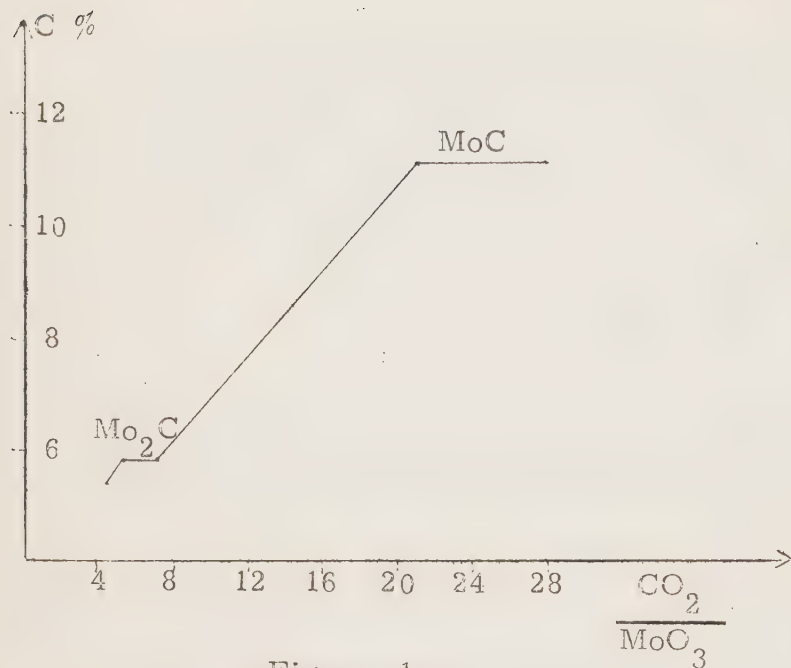


Figure 1a.

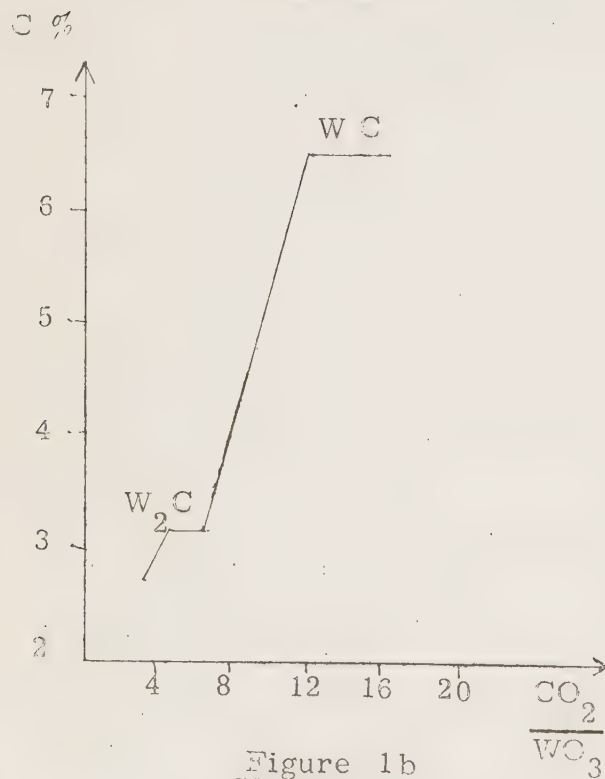


Figure 1b

Deuxième difficulté : l'oxyde du métal se dissout très mal dans le bain de carbonates. Pour augmenter la solubilité de l'oxyde et avoir un rendement intéressant en carbure ANDRIEUX et WEISS emploient de l'acide borique sous forme de métaborate de sodium.

Le facteur essentiel dans cette formation de carbures est le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{MoO}_3}$ (respectivement $\frac{\text{CO}_2}{\text{WO}_3}$).

C'est lui qui détermine la quantité de carbone combiné au métal, donc la formule du carbure comme le montrent les figures 1a et 1b extraites du travail de WEISS (113).

D'autre part le rendement de l'électrolyse est fonction du rapport $\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{CO}_2}$ qui fixe la quantité d'oxyde dissous.

Intéressante dans l'originalité de son principe, cette méthode électrolytique d'obtention de carbures ne semble cependant pas avoir franchi jusqu'à présent le stade d'essais de laboratoire.

2. - METHODES UTILISANT LE METHANE (OU UN GAZ CARBONÉ) COMME AGENT CARBURANT.

Nous distinguerons deux sortes de méthodes d'obtention des carbures :

- celles dans lesquelles la matière première qui fournit le métal est un composé volatil,
- celles dans lesquelles le gaz carboné agit sur un solide : métal, hydrure ou oxyde.

2.1. - Carburation par dépôt à partir d'une phase gazeuse.

Un procédé intéressant pour réaliser des revêtements résistants de carbures sur diverses surfaces (outils, filaments, etc....) consiste à décomposer l'halogénure volatil d'un métal et à carburer simultanément le métal déposé sur un support, fil ou plaque métallique. Ce dernier est porté à une température qui doit être, d'après MOERS (74) légèrement supérieure à la moitié du point de fusion du carbure (tableau III).

TABLEAU III.

Travaux de MOERS (74)

Carbure	Température du fil (°K)	Température du fil (°C)	Matières premières			
			Composé métallique	Température de départ (°C)	Composé carboné	Température de départ (°C)
Zr C	2000-2700	1730-2430	Zr Cl ₄	300-350	C ₇ H ₈	-15
Hf C	2400-2800	2130-2530	Hf Cl ₄	300-350	"	-15
Ti C	1600-2000	1330-1730	Ti Cl ₄	20	"	-15
V C	1800-2300	1530-2030	V Cl ₄	50	"	-15
SiC noir	1600-2300	1330-2030	Si Cl ₄	-5	"	+20
SiC jaune	2300-2700	2030-2430	Si Cl ₄	-25	"	+20

La carburation est effectuée par un gaz carboné quelconque, oxyde de carbone ou hydrocarbure (plus particulièrement méthane, benzène, toluène) dilué par une grande quantité d'hydrogène.

Les réactions qui se produisent et les conditions d'obtention des carbures ont été précisées par CAMPBELL (15). La réaction chimique se produit à la surface du support et les carbures se présentent sous une forme extrêmement dure et cassante dont la structure est influencée par les facteurs suivants :

- Température.

Plus la température est basse (c'est-à-dire plus on se rapproche de la limite inférieure indiquée sur le tableau IV), plus le dépôt est finement cristallisé et polycristallin. Plus la température est élevée, plus les cristaux sont gros et adhérents.

- Structure du support.

A température élevée, le dépôt est monocristallin si le support est monocristallin, tandis qu'à plus basse température l'état du support n'a pas d'influence sur la structure du carbure formé.

TABLEAU IV.

Travaux de CAMPBELL (15).

Carbure	Réaction	Température d'obtention (°C)	Pression gazeuse totale
B ₄ C	$\text{BCl}_3 + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y^* \rightarrow \text{B}_4\text{C} + \text{HCl} + [\text{C}_x\text{H}_y]^{**}$	1200-2000	1 atm.
α SiC	$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y^* \rightarrow \alpha \text{SiC} + \text{HCl} + [\text{C}_x\text{H}_y]$	1300-2000	"
β SiC	$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y^* \rightarrow \beta \text{SiC} + \text{HCl} + [\text{C}_x\text{H}_y]$	2000-2400	"
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y^* \rightarrow \text{TiC} + \text{HCl} + [\text{C}_x\text{H}_y]$	1300-1700	"
ZrC	$\text{ZrCl}_4 + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y^* \rightarrow \text{ZrC} + \text{HCl} + [\text{C}_x\text{H}_y]$	1700-2400	"
HfC	$\text{HfCl}_4 + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y^* \rightarrow \text{HfC} + \text{HCl} + [\text{C}_x\text{H}_y]$	2100-2500	"
VC	$\text{VCl}_4 + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y^* \rightarrow \text{VC} + \text{HCl} + [\text{C}_x\text{H}_y]$	1500-2000	"

* C_xH_y = hydrocarbure ou $\text{CO} + \text{H}_2$

** $[\text{C}_x\text{H}_y]$ = produit de décomposition des hydrocarbures.

- Concentration de l'halogénure.

La pression partielle de l'halogénure affecte la cristallinité du dépôt : plus la pression est faible, plus le dépôt est cristallin.

Sous vide, on obtient des cristaux décelables à l'œil et à la pression atmosphérique, des microcristaux.

La pression partielle d'halogénure doit cependant dépasser celle du composé carboné pour éviter le dépôt de carbone.

- Effet des impuretés.

"L'oxygène, la vapeur d'eau et les composés oxyhalogénés agissent sur la forme du dépôt et ses propriétés" (15).

2.2. - Action des gaz carbonés sur le métal ou sur l'hydrure.

Nous avons vu (paragraphe 112) que la présence d'un gaz carboné dans l'atmosphère réactionnelle accélérât la carburation d'un métal par le carbone. Or, on peut opérer sans carbone en mettant alors en œuvre les réactions du tableau V. Le métal ou son hydrure sont en général engagés à l'état de poudre très fine et il est recommandé d'effectuer la réaction en lit fluide afin d'améliorer au maximum le contact entre le gaz carburant et le métal ou l'hydrure.

Dans le cas où l'on carbure des fils métalliques le diamètre des fils influe sur la vitesse de réaction et le degré de carburation varie entre la surface et l'âme du fil.

L'atmosphère réactionnelle est constituée par un mélange d'hydrogène et de méthane ou de l'un des gaz carbonés suivants :

Oxyde de carbone, éthane, propane, butane, acétylène, benzène, toluène, gaz naturel ou gaz d'éclairage.

TABLEAU V.

Carbure	Réaction	Température d'obtention (°C)	Référence
Nb C	$\text{Nb} + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y^* \rightarrow \text{NbC} + \text{H}_2 + [\text{CH}]^{**}$	1300	15
Carbures de tantale	$\text{Ta} + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{TaC} + \text{Ta}_2\text{C} + \text{Ta}_6\text{C}_5 + \text{H}_2 + [\text{CH}]$	1300-2900	15
Carbures de chrome	$\text{Cr} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Cr}_5\text{C}_2 + \text{H}_2 + [\text{CH}]$	600-800	15
Mo C	$\text{Mo} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{MoC} + \text{H}_2 + [\text{CH}]$	700	15
Mo ₂ C	$\text{Mo} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} + \text{H}_2 + [\text{CH}]$	800	15
W C	$\text{W} + 3\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{WC} + \text{H}_2 + \text{N}_2 + [\text{CH}]$	1000-2200	15
α W ₂ C	$\text{W} + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \alpha \text{W}_2\text{C} + \text{H}_2 + [\text{CH}]$	2100-2400	15
β W ₂ C	$\text{W} + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \beta \text{W}_2\text{C} + \text{H}_2 + [\text{CH}]$	2440-2550	15
U C	$\text{U} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{UC} + 2\text{H}_2$	625-900	51-52

* C_xH_y = hydrocarbure ou CO + H₂

** $[\text{CH}]$ = produit de décomposition des hydrocarbures.

2.3. - Action du méthane sur les oxydes.

Nous résumerons ci-après les seuls travaux antérieurs qui, à notre connaissance, se rapportent à cette méthode de carburation des oxydes. En 1913, HILPERT et ORNSTEIN (41), par action d'un mélange (1 : 1) de méthane et d'hydrogène, à 1000°C, sur l'oxyde de tungstène WO₃, obtiennent un produit brun-jaunâtre, vraisemblablement un carbure.

En 1928, FISCHER et BANGERT (28) constatent que le carbure de baryum BaC_2 peut être préparé à partir des composés oxygénés du baryum, aux températures de $850^{\circ}C$ à $1300^{\circ}C$, par utilisation du méthane. Le meilleur rendement en carbure serait à $1150^{\circ}C$. Puis, en 1929 (29), ils obtiennent divers carbures de manganèse, dont " Mn_5C_{12} " en faisant passer un excès de méthane sur "l'oxyde de manganèse" pulvérisé, à $800^{\circ}C$ - $1000^{\circ}C$.

MEYER et EILENDEN (72), en 1931, font agir du méthane sur la magnétite et la limonite pulvérisées et obtiennent à $950^{\circ}C$ - $1050^{\circ}C$ du "fer plus ou moins carburé".

La thèse de RACINE, en 1946 (91), apporte une revue assez complète de l'action du méthane seul sur divers oxydes. Le méthane, à une pression inférieure à une atmosphère, réduit les oxydes de nombreux métaux et conduit, dans certains cas, au carbure. RACINE a isolé avec certitude les carbures de sodium, cuivre, plomb, manganèse, fer, cobalt et nickel, généralement souillés de carbone et de métal.

La première utilisation rationnelle du mélange méthane-hydrogène est due à NEWKIRK et ALIFERIS (77) en 1957. Ils constatent qu'un mélange de méthane et d'hydrogène réagissant entre $850^{\circ}C$ et $1000^{\circ}C$ sur l'acide tungstique, le paratungstate d'ammonium ou l'oxyde bleu de tungstène, permet d'obtenir le monocarbure WC . Le mélange gazeux ne contient qu'une faible proportion de méthane (1 %); c'est la concentration pour laquelle le craquage est évité, comme nous le verrons dans le chapitre II. Les auteurs vérifient en outre à la thermobalance que la réduction en tungstène des produits de départ est complète avant que ne commence la carburation.

Enfin, un brevet hollandais de la N. V. PHILIPS'GLOEILAMPEN FABRIEKEN (79), décrit une méthode de préparation des carbures de chrome, molybdène et tungstène, par action du mélange méthane-hydrogène, sur les oxydes ou composés de ces métaux. Les inventeurs opèrent à des températures supérieures à $950^{\circ}C$ et avec 1 % de méthane dans le mélange gazeux. Ils carburent ainsi le paratungstate d'ammonium, l'oxyde WO_3 ou le tungstène métallique et obtiennent un carbure pur à $1000^{\circ}C$. De même, l'action du mélange méthane-hydrogène sur le trioxyde de molybdène conduit, à $1000^{\circ}C$, à un carbure pur; et, toujours à cette même température ils préparent le carbure Cr_3C_2 à partir d'un "trioxyde de chrome à 95 % d'oxyde" (+)

(+) Bien que la formule ne soit pas indiquée dans ce brevet, il est probable qu'il s'agit en fait du sesquioxyde Cr_2O_3 .

3. - PROCEDES DIVERS.

Nous mentionnerons brièvement, pour terminer, quelques méthodes de préparation des carbures faisant appel à des réactions originales mais généralement coûteuses ou nettement limitées à des cas particuliers.

3.1. - Action du carbone sur les sulfures ou oxysulfures.

- Le graphite réduit l'oxysulfure d'uranium UO_2S à $1350^{\circ}C$ en monosulfure US et carbure ce dernier à partir de $1450^{\circ}C$ (89).

- L'action du carbone sur le disulfure de titane TiS_2 à $2000^{\circ}C$ permet d'obtenir un carbure pur en trois minutes (101).

3.2. - Carburation des nitrures.

La carburation du nitrure de molybdène donnerait un produit très fin (16).

3.3. - Composés carbonyles.

Par simple décomposition ou par décomposition en présence d'hydrogène (15) certains carbonyles donnent du carbure entre $250^{\circ}C$ et $850^{\circ}C$ (48) .

3.4. - Action du calcium et du carbure de calcium.

Les réactions :



ont fait l'objet des recherches d'AUSTIN (7) et de ses collaborateurs.

D'autre part, un brevet américain de la Société E.I. DU PONT DE NEMOURS mentionne la préparation de certains carbures, par action du calcium (ou du sodium) et du carbure de calcium sur un oxyde, dans un bain fondu. Les auteurs obtiennent ainsi à des températures comprises entre 650°C et 1000°C des carbures de bore, silicium, titane, vanadium, zirconium, hafnium, tantale, chrome, molybdène et tungstène plus ou moins souillés d'oxydes et d'ions métalliques. Ces carbures sont constitués de particules de dimensions de l'ordre de 1 à 250 millimicrons et se présentent sous forme d'une poudre fine et facile à agglomérer.

- - - - -

CHAPITRE II.

CONSIDERATIONS ET CALCULS THERMODYNAMIQUES
SUR LA CARBURATION PAR LE METHANE.

Dans certains travaux rapportés au chapitre précédent, les auteurs ont quelquefois fait allusion à l'équilibre de dissociation du méthane qui vient se superposer aux réactions qu'il donne avec les métaux ou les oxydes. Ils n'ont cependant que très rarement insisté sur le fait que pour obtenir des carbures exempts de carbone à des températures comprises entre 700°C et 1000°C , il faut éviter ou du moins limiter au maximum ce craquage du méthane. Comme nous l'avons en effet nettement démontré dans les essais qui seront décrits au chapitre IV (en particulier ceux qui utilisent le méthane pur), le carbone de craquage se dépose sur l'oxyde ou le métal à carburer, ne réagit pas avec eux à ces températures pour donner du carbure, mais les isole au contraire de l'atmosphère carburante et la réaction de carburation ne peut se poursuivre.

Pour espérer, par conséquent, carburer complètement l'oxyde ou le métal à ces températures relativement basses, il importe d'inhiber la réaction de dissociation thermique du méthane en le mélangeant avec une quantité suffisante d'hydrogène, produit de cette dissociation. Les données que l'on possède sur cet équilibre de dissociation permettent de prévoir, comme nous allons le montrer, quel est, à une température déterminée le taux d'hydrogène nécessaire pour éviter le craquage ; comme à toute considération thermodynamique, il faut toujours superposer un aspect cinétique du phénomène, notre expérimentation nous apprendra que, sauf dans le cas où les oxydes étudiés agissent comme catalyseurs de craquage, ce dernier s'effectue avec une vitesse d'autant plus faible que le méthane est plus dilué. Aussi pourra-t-on obtenir des carbures à peu près exempts de carbone libre en utilisant comme gaz carburant un mélange hydrogène - méthane plus riche en méthane que la composition théorique à la température considérée, ce qui augmente avantageusement la vitesse de carburation.

1 - DISSOCIATION THERMIQUE DU METHANE.
SES INCONVENIENTS - MOYENS DE L'EVITER.

La dissociation thermique du méthane a fait l'objet de nombreuses publications, notamment celle de EGLOFF, SCHAAD et LOWRY (24), en 1930, où l'on trouve une revue complète des connaissances accumulées sur les hydrocarbures à cette époque. Plus récemment, KRAMER et HAPPEL (59), en 1953, ont traité plus particulièrement des conditions de production de l'acétylène.

Les différents chercheurs ont abordé cette étude sous des aspects très divers ; certains se sont attachés à déterminer le mécanisme de décomposition (80, 104, 114), l'énergie de dissociation des atomes (40, 112), la formation et la recombinaison des radicaux (59) ; d'autres ont étudié l'effet catalytique des parois des fours dans lesquels s'effectuait le craquage (silice, porcelaine, alumine) (35, 36, 37, 104, 105), la nature du carbone déposé par décomposition (70, 92, 109) et les effets initiateurs de certains hydrocarbures (37).

Il est bien connu que le méthane se décompose en ses éléments d'une façon d'autant plus complète que la température est plus élevée. Ce craquage est favorisé par toutes sortes de catalyseurs : composés carbonés, oxydes, métaux. Si l'on se borne à l'utilisation des données thermodynamiques il n'est pas du tout nécessaire de tenir compte des stades intermédiaires de décomposition qui font intervenir des radicaux à durée de vie très brève.

WAGMAN et coll. (112) ont étudié la variation de l'énergie libre de formation du méthane en fonction de la température : celle-ci est représentée sur la figure 2 a.

La constante de dissociation $K_p = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}}$ est d'autre part reliée à la variation d'énergie libre par l'équation classique :

$$\underline{\Delta G_T^0 = - 4,576 \ T \ \log K_p .}$$

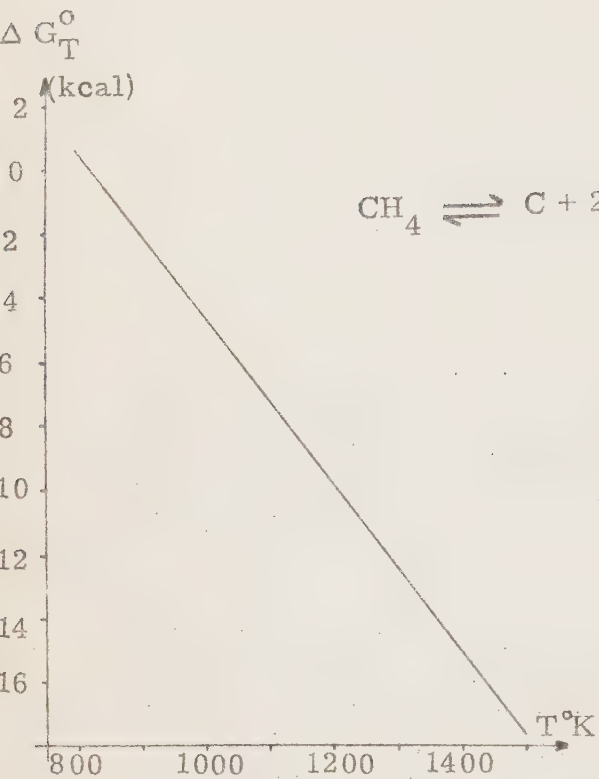


Figure 2a.

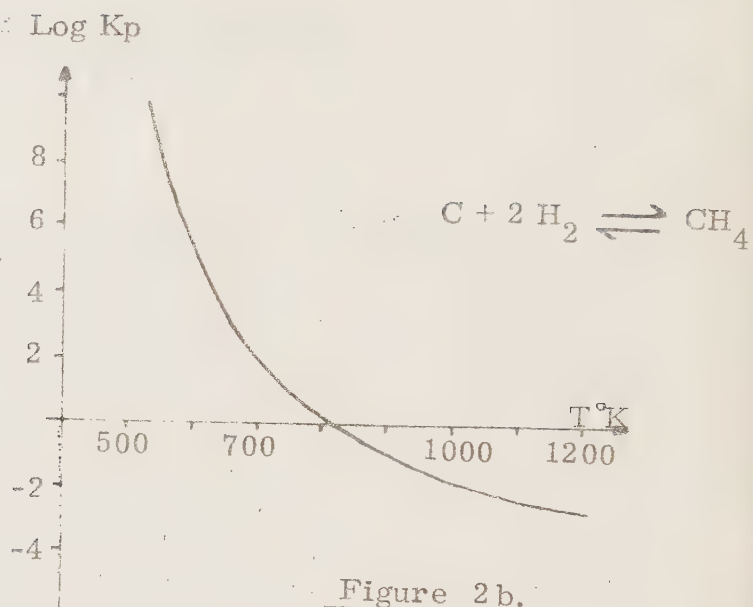


Figure 2b.

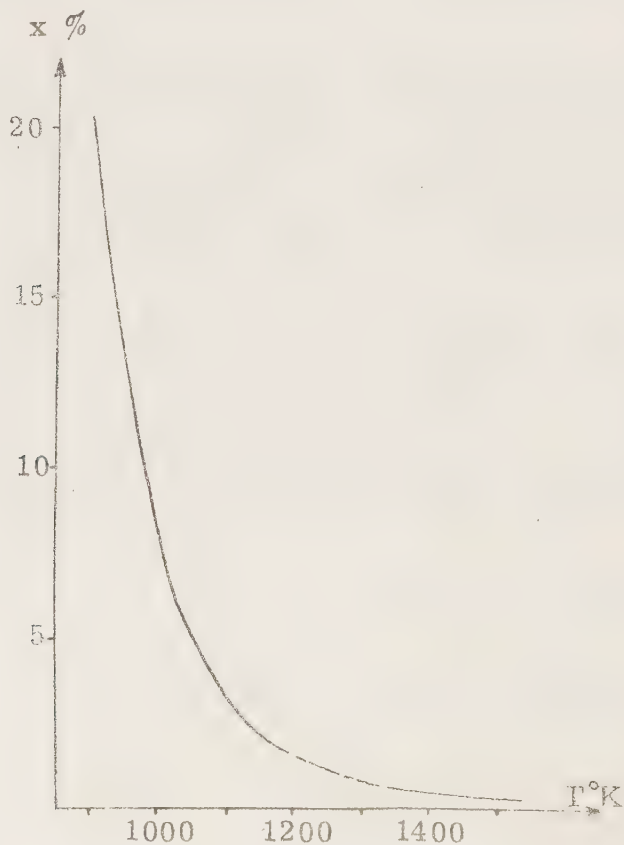


Figure 3.

La courbe de la figure 2b indique, d'après ROSSINI (97), les variations de $\log K_p$ en fonction de la température. Aux températures inférieures à 800°K environ où la thermodynamique prévoit déjà une dissociation notable du méthane, la vitesse de cette dissociation demeure très faible en l'absence de catalyseurs. Mais aux températures nécessaires à nos expériences de carburation (700°C - 1000°C) le phénomène de craquage s'accélère et pour l'éviter, nous ajouterons au méthane des quantités d'hydrogène déterminées par les valeurs d'équilibre. Celles-ci sont aisément calculables en écrivant qu'à la pression atmosphérique, nous avons, pour pressions partielles du méthane et de l'hydrogène :

$$p_{CH_4} + p_{H_2} = 1 \quad \text{et en posant} \quad p_{CH_4} = x$$

à l'équilibre, il vient :
$$K_p = \frac{(1-x)^2}{x}$$

Connaissant ΔG_T^0 donc K_p en fonction de la température il est facile d'en déduire x . La variation de x avec la température absolue s'exprime par les valeurs suivantes :

T°K	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
x %	20,5	8,24	3,43	1,5	0,78	0,43	0,27

La courbe de la figure 3 tracée à partir de ces données nous montre qu'il faut ajouter au méthane des quantités de plus en plus importantes d'hydrogène pour s'opposer au craquage (de 80 % à 99,73 %, lorsque la température passe de 900°K à 1500°K),

A 1000°C (1273°K), où nous avons fait de nombreuses expériences de carburation, il faut théoriquement 99,1 % d'hydrogène en volume pour éviter que du carbone de craquage ne se dépose. En réalité, comme la vitesse de la réaction de dissociation du méthane diminue avec la dilution de ce dernier, on peut généralement utiliser sans inconvénient, pour carburer à ces températures, des mélanges nettement plus riches en méthane (jusque vers 4 %).

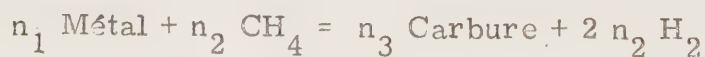
2 - PREVISIONS THERMODYNAMIQUES DES REACTIONS DE CARBURATION.

Admettant donc que, conformément aux conclusions du paragraphe précédent, nos conditions de travail nous permettent de nous opposer à tout craquage appréciable du méthane jusqu'à des températures de l'ordre de 1000°C, nous pourrions le considérer comme seul agent de carburation des métaux et oxydes et appliquer aux schémas réactionnels qui en découlent, les calculs classiques d'énergie libre fixant la température à partir de laquelle la carburation devient thermodynamiquement possible.

Malgré l'intérêt scientifique évident de ces prévisions qui permettent de limiter raisonnablement les expériences à celles qui ne sont pas contraires à la thermodynamique, nous serons obligée de constater que les températures limites calculées ne représentent finalement que des ordres de grandeur. D'abord parce qu'il faut tenir compte de l'aspect cinétique des phénomènes et que ce dernier décale généralement vers des températures plus élevées celle où une réaction "thermodynamiquement" possible devient "réellement" observable. En outre, dans le cas particulier de la formation de carbures métalliques, il nous faut reconnaître que les données thermodynamiques actuellement disponibles ne sont pas toujours très précises. A l'exception des composés de l'uranium très étudiés durant cette dernière décade, la plupart de ceux des métaux de transition sont encore mal connus à ce point de vue ; nous verrons qu'il en résultera souvent d'assez importants écarts entre les prévisions déduites des diverses données de la littérature.

2 - 1. - Carburation des métaux par le méthane.

Si nous appelons n_1 , n_2 et n_3 , respectivement le nombre de molécules de métal, de méthane et de carbure qui interviennent dans la réaction, nous avons :



Soient $\Delta G_T^{\circ} (2)$ la variation d'énergie libre de formation du méthane

et $\Delta G_T^{\circ} (3)$ la variation d'énergie libre de formation du carbure.

On a $\Delta G_T^{\circ} = n_3 \Delta G_T^{\circ} (3) - n_2 \Delta G_T^{\circ} (2)$ pour la variation d'énergie libre **standard** de réaction.

2. 1. 1. - Molybdène.

Les données thermodynamiques sur la formation des carbures de molybdène et en particulier du carbure Mo_2C sont peu nombreuses et ne concordent pas entre elles.

- Une première fonction ΔG_T^O de formation du carbure Mo_2C tirée des résultats de BROWNING et EMMETT (13) :

$$\Delta G_{T(\text{cal-mole}^{-1})}^O = 16340 - 26,6 T \quad (\text{A})$$

ne semble pas reposer sur des bases très solides, les auteurs ayant obtenu un carbure qui contenait du métal et du carbone libre.

Une deuxième équation a été déterminée pour la variation d'énergie libre de formation du carbure Mo_2C non stoechiométrique par GLEISER et CHIPMAN (38) en étudiant le système $\text{MoO}_2\text{-Mo-Mo}_2\text{C-CO-CO}_2$ entre 1199°K et 1341°K :

$$\Delta G_{T(\text{cal-mole}^{-1})}^O = - 11710 - 1,83 T \quad (\text{B})$$

- Une troisième valeur de ΔG_T^O est indiquée par RICHARDSON (94) pour un domaine de température s'étendant de 273°K à 1273°K :

$$\Delta G_{T(\text{cal-mole}^{-1})}^O = - 6700 \quad (\text{C})$$

Nous avons tracé sur la figure 4 les courbes de variation d'énergie libre standard de la réaction :



obtenues en combinant les équations A, B, C aux résultats de WAGMAN et coll. (112) sur le méthane. Ces courbes, manifestement divergentes, ne permettent pas de prévoir avec précision la température à partir de laquelle la réaction devient thermodynamiquement possible dans les conditions standard. Pour calculer les valeurs de ΔG dans les conditions où nous avons opéré (cf. chap. IV), nous avons introduit les valeurs des pressions partielles de méthane et d'hydrogène, comprises entre les deux limites choisies : 16 et 25 % CH_4 dans le mélange gazeux. En tenant compte de ces pressions expérimentales (pratiquement non modifiées par le faible taux de réaction horaire), dans l'expression de l'énergie libre de la réaction

$$\Delta G = \Delta G_T^O + R T \ln \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}}$$

on constate que ΔG s'annule pour des températures comprises entre 400°K et 780°K .

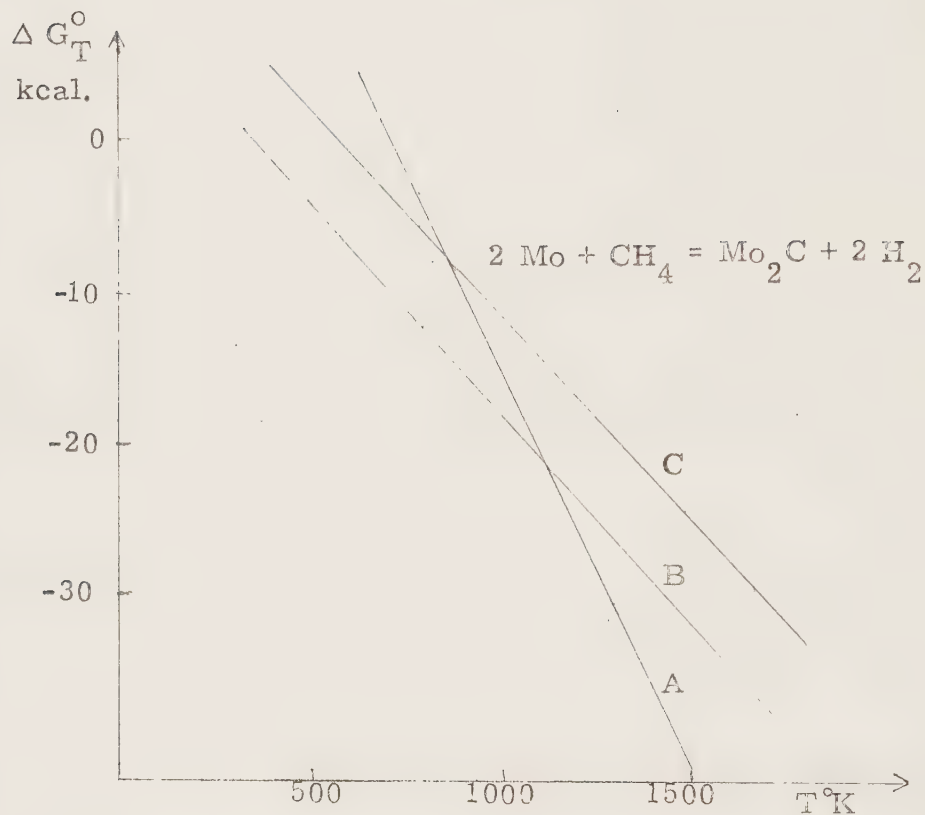


Figure 4.

2.1.2. - Tungstène.

La réaction qui nous intéresse est la formation du carbure de tungstène W C, c'est-à-dire suivant l'équation :



- CUNNINGHAM, WARD et ALEXANDER (19) ont établi l'équation de variation d'énergie libre de formation de W C à partir des données de KRIKORIAN (60) et de HUFF, SQUITIERI et SNYDER (45) :

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal-mole}^{-1}\text{)} = -9622 - 5,76 T \log T - 0,08 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,70 \cdot 10^5 T^{-1} + 17,246 T \text{ (A)}$$

- L'équation donnée par KUBASCHEWSKI et EVANS (64) pour la formation de WC est la suivante (entre 298°K et 2000°K) :

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal-mole}^{-1}\text{)} = -9100 + 0,4 T \text{ (B)}$$

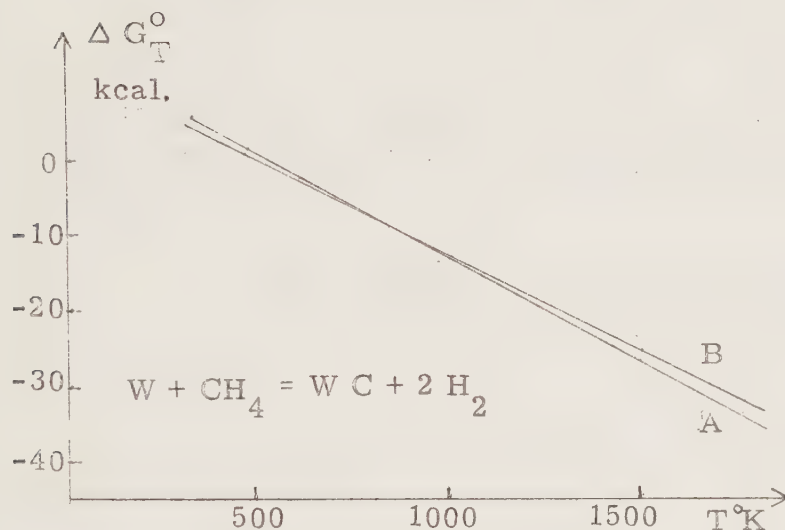


Figure 5.

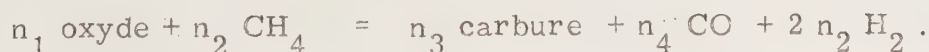
La figure 5 reproduit les variations des ΔG_T^0 calculées d'après les équations A et B.

Dans nos conditions expérimentales, (cf. chap. IV) où les pressions partielles de CH_4 sont comprises entre 0,03 et 0,38 atm, ΔG s'annule entre 500°K et 600°K.

2.2. - Carburation des oxydes par le méthane.

Lorsque le méthane réagit sur un oxyde à une température suffisamment élevée pour qu'il y ait formation de carbure mais en dessous cependant de la zone où peut se produire le craquage, dans les conditions de dilution considérées, l'expérience montre qu'il ne se forme pas de vapeur d'eau; par conséquent les produits de la réaction sont uniquement le carbure, le monoxyde de carbone et l'hydrogène.

En désignant donc par n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , les nombres respectifs de molécules d'oxyde métallique, de méthane, de carbure et de monoxyde de carbone participant à la réaction, celle-ci s'écrit :



Si les énergies libres de formation sont alors ΔG_T^O (1) pour l'oxyde, ΔG_T^O (2) pour le méthane, ΔG_T^O (3) pour le carbure et ΔG_T^O (4) pour CO, on peut écrire la variation d'énergie libre **standard** de carburation sous la forme :

$$\Delta G_T^O = n_3 \Delta G_T^O (3) + n_4 \Delta G_T^O (4) - n_1 \Delta G_T^O (1) - n_2 \Delta G_T^O (2)$$

2.2.1. - Chrome.

Quel que soit le composé ou complexe oxygéné du chrome que l'on décompose en atmosphère réductrice (H_2), on aboutit toujours au sesquioxyde Cr_2O_3 .

La réaction de carburation de ce dernier s'écrit alors :



La littérature nous fournit les données suivantes :

1°/ Pour la fonction ΔG_T^O de formation de Cr_2O_3 entre 298°K et 1823°K :

- RICHARDSON et JEFFES (95) indiquent :

$$\Delta G_T^O (\text{cal-mole}^{-1}) = - 267750 + 62,1 T \quad (A)$$

et, d'après le Bureau des Mines américain (111),

$$\begin{aligned} \Delta G_T^O (\text{cal-mole}^{-1}) = & - 274460 - 14,07 T \log T + 2,01 \cdot 10^{-3} T^2 \\ & + 0,69 \cdot 10^5 T^{-1} + 105,65 T \end{aligned} \quad (B)$$

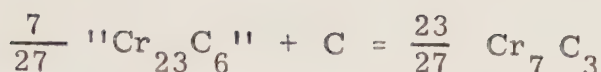
à 1000°K l'écart entre les valeurs calculées par A et B est inférieur à 2 %.

2°/ Pour la fonction ΔG_T^O de formation de Cr_3C_2 :

- en 1944, BOERICKE (9) donne les valeurs suivantes pour les variations d'énergie libre de formation des carbures de chrome :



$$\Delta G_T^O (\text{cal-mole}^{-1}) = - 16380 - 1,54 T$$



$$\Delta G_T^0 (\text{cal-mole}^{-1}) = - 10050 - 2,85 T$$



$$\Delta G_T^0 (\text{cal-mole}^{-1}) = - 3200 - 0,20 T$$

L'équation globale de variation d'énergie libre de formation de Cr_3C_2 s'écrit donc :

$$\Delta G_T^0 (\text{cal-mole}^{-1}) = - 20159,7 - 2,78 T \quad (\text{A}')$$

- KELLEY et coll. (54) déterminent à la même époque l'équation suivante :

$$\Delta G_T^0 (\text{cal-mole}^{-1}) = - 21400 - 3,98 T \log T + 10,56 T \quad (\text{B}')$$

L'écart entre les valeurs calculées à 1000°K d'après A' et B' est inférieur à 1 %

3°/ Pour la fonction ΔG_T^0 de formation de CO, on possède les excellentes valeurs du Bureau des Mines américain (111), calculées pour la réaction :



$$\Delta G_T^0 (\text{cal-mole}^{-1}) = - 25400 + 2,05 T \log T + 0,27 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,095 \cdot 10^5 T^{-1} - 28,79 T.$$

4°/ Pour la fonction ΔG_T^0 de formation de CH_4 , on prend à nouveau celle de WAGMAN et coll. (112).

En combinant alors ces diverses valeurs de ΔG_T^0 correspondant aux composés qui interviennent dans la réaction de carburation de l'oxyde de chrome, on obtient, pour l'énergie libre standard, la fonction représentée sur la figure 5bis.

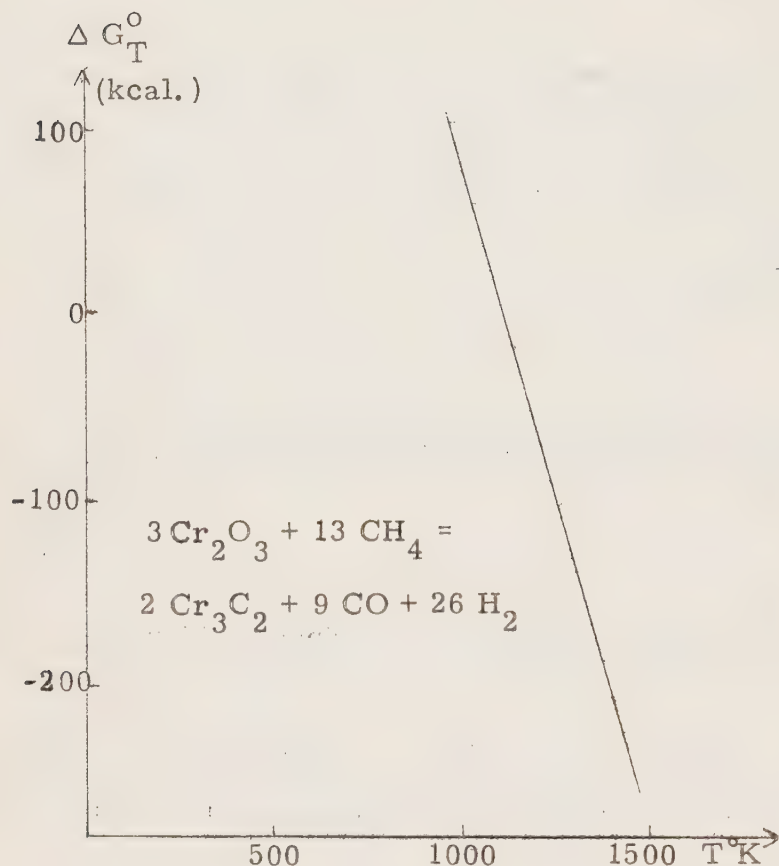


Figure 5 bis.

Si nous considérons nos conditions expérimentales (cf. chap. IV) où nos pressions partielles de CH_4 étaient comprises entre 0,1 et 0,16 atm. et si nous admettons que la réaction sera considérée comme nettement observable lorsque la pression partielle de CO atteindra 10^{-3} atm, nous calculons que ΔG pour la réaction de carburation s'annule pour des températures entre 1010°K et 1030°K. La réaction doit donc démarrer théoriquement aux environs de 750°C.

2.2.2. - Vanadium.

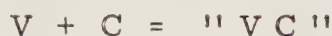
La réduction par l'hydrogène vers 600°C des oxydes de vanadium V_2O_5 ou V_2O_4 s'arrête au sesquioxyde V_2O_3 (82). Ce n'est que sous des pressions très élevées et à 2000°C qu'on peut obtenir le monoxyde VO. Nous écrirons donc la réaction de carburation comme suit :



- La fonction ΔG_T^0 de formation de V_2O_3 s'écrit d'après le Bureau des Mines américain (111) :

$$\Delta G_T^0 (\text{cal-mole}^{-1}) = -299910 - 17,98 T \log T + 0,37 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,41 \cdot 10^5 T^{-1} + 118,83 T.$$

- Pour la réaction de formation du carbure, RICHARDSON (94) donne :



$$\Delta G_T^O \text{ (cal-mole}^{-1}\text{)} = -12500 + 1,6 T \quad (298^\circ K - 2000^\circ K)$$

équation basée sur une valeur approchée de $\Delta G_{1613^\circ K}^O$ mesurée par SLADE et HIGSON (107) en 1919.

- Nous n'utiliserons pas ces données anciennes et notre calcul de la fonction ΔG_T^O fera appel à des données thermodynamiques plus récentes.

$$C_p^O \text{ graphite} = 4,10 + 1,02 \cdot 10^{-3} T - 2,10 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (cal. deg.}^{-1}\text{ mole}^{-1}\text{)} \quad (64)$$

$$C_p^O V = 5,40 + 2,00 \cdot 10^{-3} T \text{ (cal. deg.}^{-1}\text{ mole}^{-1}\text{)} \quad (64)$$

$$C_p^O VC = 9,19 + 3,30 \cdot 10^{-3} T - 1,95 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (cal. deg.}^{-1}\text{ mole}^{-1}\text{)} \quad (55)$$

Cette dernière valeur $C_p^O VC$ a été déterminée par KING pour un intervalle de température de $400^\circ K$ à $1611^\circ K$.

Pour la réaction de formation $V + C = VC$ nous avons donc :

$$\Delta C_p^O = -0,31 + 0,16 \cdot 10^{-3} T + 0,15 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (cal. deg.}^{-1}\text{ mole}^{-1}\text{)}.$$

D'autre part, nous connaissons les valeurs de l'entropie standard des divers constituants. :

$$S_{298}^O \text{ graphite} = 1,36 \text{ (cal. deg.}^{-1}\text{ mole}^{-1}\text{)} \quad (64)$$

$$S_{298}^O V = 7,05 \text{ (cal. deg.}^{-1}\text{ mole}^{-1}\text{)} \quad (64)$$

$$S_{298}^O VC = 6,77 \pm 0,03 \text{ (cal. deg.}^{-1}\text{ mole}^{-1}\text{)} \quad (106)$$

La plus grande incertitude règne encore sur la valeur de ΔH_{298}^O , enthalpie standard de formation de VC à $298^\circ K$.

SAMSONOV (99) par étude tensimétrique de la réaction :



a obtenu la valeur suivante :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -30,2 \quad (\text{kcal-mole}^{-1}) \quad (\text{A})$$

FUJISHIRO et GOKCEN (32) de leur côté la déduisent des mesures de la pression du vanadium gazeux sur $\text{V C} + \text{C}$ entre 2346°K et 2545°K. D'après eux :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -22,7 \pm 5 \text{ kcal.} \quad (\text{B})$$

Le développement des calculs ci-après utilise la valeur (A) pour ΔH_{298}° mais nous indiquerons ensuite l'équation que l'on obtient avec la valeur (B).

D'après l'équation fondamentale $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_o + \int_0^T \Delta C_p dT - T \Delta S_o - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\text{avec } \Delta H_o = \Delta H_{298}^{\circ} - \int_0^{298} \Delta C_p dT$$

$$\text{et } \Delta S_o = \Delta S_{298} - \int_0^{298} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Calculons ΔH_o et ΔS_o

$$\Delta H_o = -30200 - \int_0^{298} (-0,31 + 0,16 \cdot 10^{-3} T + 0,15 \cdot 10^5 T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_o = -30200 - \left[-0,31 T + 0,08 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,15 \cdot 10^5 T^{-1} \right]_0^{298}$$

$$\Delta H_o = -30065$$

$$\Delta S_o = \Delta S_{298} - \int_0^{298} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\begin{aligned}
 &= -1,64 - \int_0^{298} (-0,31 T^{-1} + 0,16 \cdot 10^{-3} + 0,15 \cdot 10^5 T^{-3}) dT \\
 &= -1,64 - \left[-0,31 \ln T + 0,16 \cdot 10^{-3} T - 0,075 \cdot 10^5 T^{-2} \right]_0^{298}
 \end{aligned}$$

$$\Delta S_0 = 0,17$$

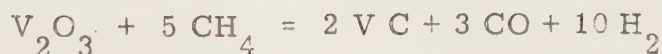
$$\begin{aligned}
 \Delta G_T^0 &= -30065 + \int_0^T (-0,31 + 0,16 \cdot 10^{-3} T + 0,15 \cdot 10^5 T^{-2}) dT \\
 &\quad - 0,17 T - T \int_0^T \left(\frac{-0,31}{T} + 0,16 \cdot 10^{-3} + 0,15 \cdot 10^5 T^{-3} \right) dT
 \end{aligned}$$

$$\Delta G_T^0 = -30065 + 0,714 T \log T - 0,08 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,075 \cdot 10^5 T^{-1} - 0,48 T \quad (A)$$

Et, de même, en utilisant la valeur (B) de ΔH_{298}^0 :

$$\Delta G_T^0 = -22565 + 0,714 T \log T - 0,08 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,075 \cdot 10^5 T^{-1} - 0,48 T \quad (B)$$

La figure 6 représente les variations d'énergie libre standard de la réaction :



calculées d'après les équations A et B.

ΔG_T^0 s'annule entre 1040°K et 1080°K.

En tenant compte de nos conditions expérimentales (cf. chap. IV), où les pressions partielles de CH_4 étaient comprises entre 0,14 et 0,5 atm, et en considérant toujours que la réaction citée démarre pour une pression partielle de CO de l'ordre de 10^{-3} atm., nous déterminons suivant les cas des températures de début de réaction comprises entre 880°K et 990°K. Ces chiffres sont en bon accord avec nos observations du chapitre IV.

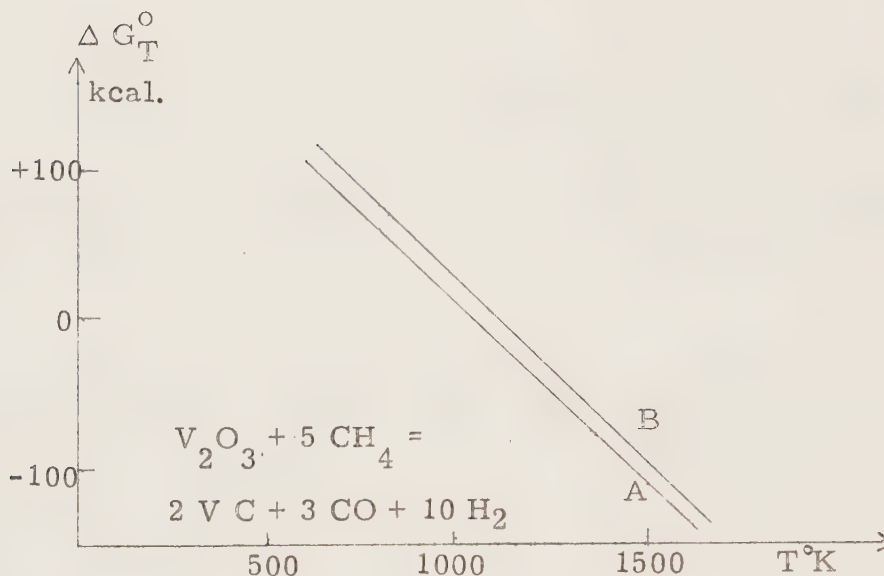
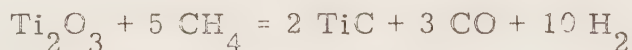


Figure 6.

2.2.3. Titane.

Nous verrons au chapitre IV qu'en décomposant, en atmosphère réductrice, certains complexes de titanyle, le terme de la réduction est l'oxyde Ti_2O_3 .

La réaction de carburation s'écrit alors :



Les données les plus récentes sur la fonction ΔG_T^0 de formation de Ti_2O_3 correspondent aux équations suivantes :

- A : entre 600°K et 2000°K (63)

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal-mole}^{-1}\text{)} = -358750 + 61,65 T$$

- B : entre 473°K et 1150°K (111)

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal-mole}^{-1}\text{)} = -369710 - 30,95 T \log T + 2,62 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,80 \cdot 10^5 T^{-1} + 162,79 T.$$

et entre 1150°K et 2000°K (111)

$$\Delta G_T^O \text{ (cal-mole}^{-1}\text{)} = - 369760 - 20,59 T \log T + 0,10.10^{-3} T^2 + 4,80.10^5 T^{-1} + 134,03 T$$

La concordance entre A et B est excellente à 1000°K (2 °/oo).

Le tableau VI donne les valeurs de ΔG_T^O de formation du carbure TiC déterminées par CUNNINGHAM, WARD et ALEXANDER (19) d'après les données de HUMPHREY (46) et KELLEY (53).

TABLEAU VI.

Température (°K)	ΔG_T^O cal-mole ⁻¹
800	-41750
1000	-41000
1200	-40300
1400	-39600
1600	-38900

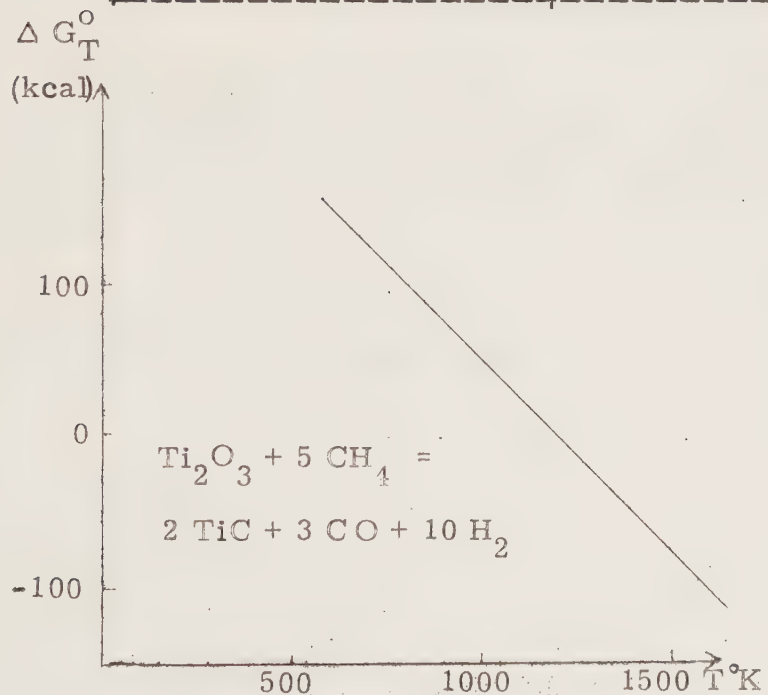
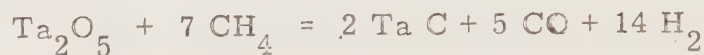


Figure 7.

La figure 7 reproduit la variation de ΔG_T^O de la réaction. A partir de ces données et de nos conditions expérimentales (cf. chap. IV), il était possible de calculer l'énergie libre de la réaction de carburation en fonction de la température. Celle-ci s'annulant pour une valeur de T d'environ 1140°K, la réaction est donc théoriquement possible à partir de 870°C. Cette valeur est en accord très satisfaisant avec les résultats du chapitre IV.

2.2.4. - Tantale.

L'oxyde Ta_2O_5 étant irréductible dans l'hydrogène à des températures inférieures à $1200^\circ C$, nous écrirons la réaction de carburation comme suit :



Pour l'oxyde Ta_2O_5 les équations de variation d'énergie libre de formation sont les suivantes :

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal-mole}^{-1}\text{)} = - 492790 - 17,18 T \log T - 1,25 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,46 \cdot 10^5 T^{-1} + 161,68 T \quad (A)$$

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = - 491500 - 20,7 T \log T + 168,4 T \quad (B)$$

L'équation (A) est donnée par le Bureau des Mines américain (111) et l'équation (B) a été déterminée par KUBASCHEWSKI et CATTERALL (62). A $1000^\circ K$ la concordance entre les valeurs calculées d'après (A) et (B) est de l'ordre de 0,5 %.

CUNNINGHAM, WARD et ALEXANDER (19) ont calculé deux équations différentes pour ΔG_T^0 de formation du carbure $Ta C$ à partir des données de SMIRNOVA et ORMONT (108) pour l'équation (A') et de HUMPHREY (47) pour l'équation (B').

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = - 36787 - 5,25 T \log T - 0,23 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,13 \cdot 10^5 T^{-1} + 16,72 T \quad (A')$$

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = - 39287 - 5,27 T \log T - 0,23 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,13 \cdot 10^5 T^{-1} + 16,72 T \quad (B')$$

En utilisant ces deux équations, nous avons pu tracer les deux droites de variation d'énergie libre standard de la réaction de carburation de Ta_2O_5 . Les calculs utilisant ces données et les conditions expérimentales du chapitre IV nous montrent que la réaction devient théoriquement appréciable pour des températures de l'ordre de $1020^\circ K - 1030^\circ K$ soit $750^\circ C$ environ. Nous verrons au chapitre IV qu'il a fallu opérer à des températures plus élevées probablement en raison de l'aspect cinétique du phénomène.

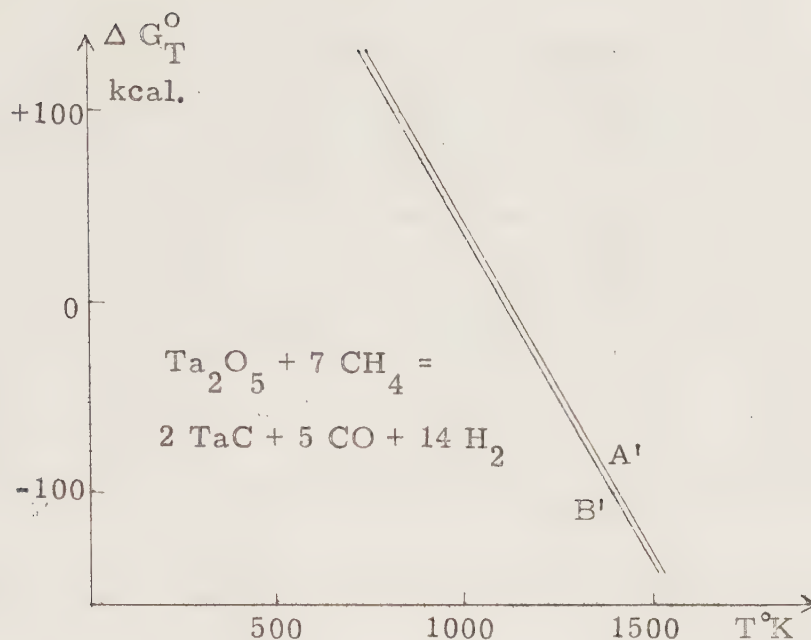


Figure 8.

2.2.5. - Niobium.

L'oxyde Nb_2O_5 est réduit par l'hydrogène, à partir de 900°C , en NbO_2 (73). La réaction de carburation de NbO_2 s'écrit donc :



KUBASCHEWSKI et EVANS (64) donnent pour ΔG_T^0 de formation de NbO_2 :

$$\Delta G_T^0 (\text{cal. mole}^{-1}) = -190300 - 6,2 T \log T + 62,05 T (298^\circ\text{K}-2000^\circ\text{K})$$

Cette équation concorde bien avec celle donnée par le Bureau des Mines américain (111) (différence : 0,5 % à 1000°K).

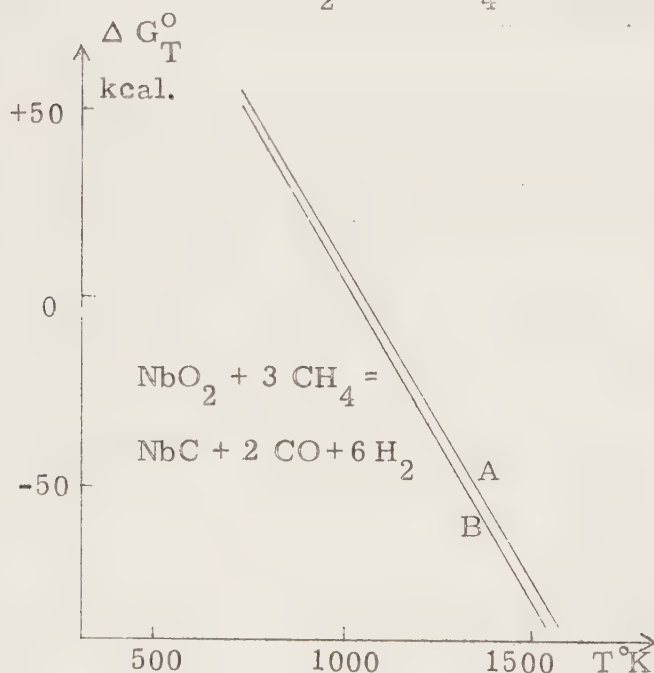
$$\Delta G_T^0 (\text{cal. mole}^{-1}) = -191025 - 4,93 T \log T + 58,11 T (298^\circ\text{K}-2000^\circ\text{K})$$

Le tableau VII indique deux séries de valeurs pour ΔG_T^0 de formation de NbC 98. Les valeurs de la série A sont obtenues par CUNNINGHAM, WARD et ALEXANDER (19) d'après les résultats de HUBER et coll. (43) et KRIKORIAN (61), celles de la série B d'après les résultats de HUBER et coll. (43) et GEL'D et KUSENKO (34).

TABLeAU VII.

Température (°K)	$\Delta G_T^{\circ} \text{ NbC}_{0,98}$ (cal. mole ⁻¹)	
	Série A	Série B
1000	31931	34178
1500	31902	34823
2000	32239	35564
2500	32848	36358

Les courbes de variation d'énergie libre standard de la réaction :



calculées d'après les valeurs des séries (A) et (B) sont reproduites sur la figure 9.

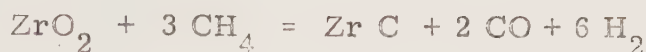
Le calcul utilisant ces valeurs dans nos conditions expérimentales (cf. chap.IV) donne une température théorique de début de réaction de 1000°K soit 730°C.

Comme pour le carbure de tantale et pour la même raison, nous avons dû opérer plus haut.

Figure 9.

2.2.6. - Zirconium.

Le bioxyde de zirconium ZrO_2 , ne subissant aucune réduction en atmosphère d'hydrogène, c'est sa propre carburation par le méthane qu'il importe d'écrire :



Pour l'énergie libre de formation de ZrO_2 , on a, suivant les domaines de température, les relations suivantes :

- entre 298°K et 1135°K :

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = & - 262980 - 6,10 T \log T + 0,16.10^{-3} T^2 \\ & + 1,045.10^5 T^{-1} + 65,0 T \text{ (111)} \end{aligned}$$

- entre 1135°K et 1478°K

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = & - 264190 - 5,39 T \log T - 0,40.10^{-3} T^2 \\ & + 1,48.10^5 T^{-1} + 63,58 T \text{ (111)} \end{aligned}$$

- entre 1478°K et 2000°K

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = & - 262290 - 7,76 T \log T + 0,50.10^{-3} T^2 \\ & - 0,20.10^5 T^{-1} + 69,50 T \text{ (111)} \end{aligned}$$

Pour l'énergie libre de formation de ZrC , on dispose des valeurs de ELLIOTT et GLEISER (26) reproduites sur le tableau VIII.

TABLEAU VIII.

Température (°K)	ΔG_T^0 (cal. mole ⁻¹)
1000	-41500
1200	-41000
1400	-40300
1600	-39700

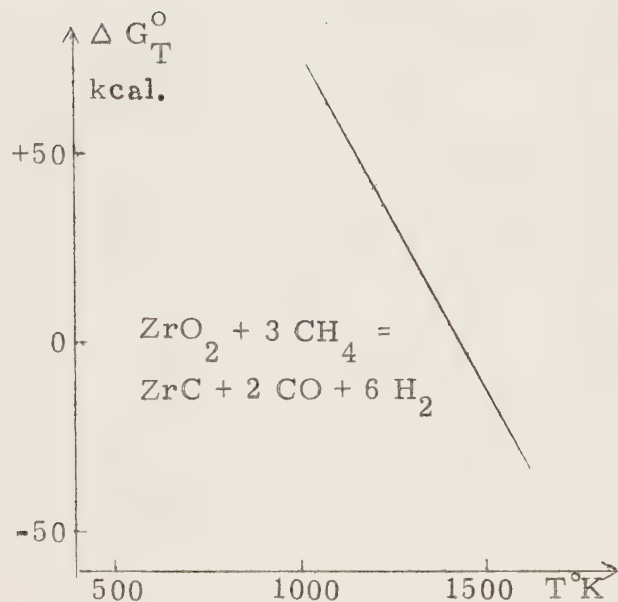


Figure 10.

Ces données nous ont permis de tracer la courbe de la figure 10 représentant l'énergie libre standard de carburation de ZrO_2 en fonction de la température. Le calcul de la température de début de réaction, en supposant que nous utilisions un mélange carburant à 1% CH_4 , nous donnerait 1420°K.

A la température de 1000°C à laquelle nous avons limité nos essais de carburation par le méthane afin d'éviter un craquage important de ce dernier, nous voyons qu'il est thermodynamiquement impossible de réaliser la réaction écrite. Afin cependant de lever toute incertitude concernant la validité de cette équation ainsi que des données thermodynamiques utilisées, nous avons tenu à vérifier, par quelques essais, cette impossibilité : effectivement, ils se sont tous révélés négatifs, que l'on opère à 1050°C ou à 1100°C.

2.2.7. - Uranium.

La carburation du bioxyde UO_2 par le méthane s'écrit :



- D'après KUBASCHEWSKI et EVANS (64) les équations d'énergie libre de formation données pour UO_2 sont les suivantes :

entre 1000°K et 1400°K :

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = - 261840 - 6,2 T \log T + 62,28 T \quad (A)$$

et entre 1400°K et 2000°K :

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = - 264920 - 6,2 T \log T + 64,5 T \quad (A)$$

- D'après le Bureau des Mines américain (111), nous avons les équations suivantes :

entre 935°K et 1045°K,

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = -260660 - 4,28 T \log T - 0,31.10^{-3} T^2 + 1,78.10^5 T^{-1} + 55,50 T \quad (B)$$

entre 1045°K et 1405°K,

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = -262830 - 6,54 T \log T - 0,31.10^{-3} T^2 + 1,78.10^5 T^{-1} + 64,41 T \quad (B)$$

entre 1405°K et 2000°K,

$$\Delta G_T^0 \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)} = -264790 - 5,92 T \log T + 63,50 T \quad (B)$$

La concordance entre (A) et (B) est excellente (différence $< 1^{\circ}/1000$ à 1400°K).

D'autre part, le tableau IX réunit trois séries de valeurs de ΔG_T^0 du carbure $U C$, déterminées pour la série (A') par CUNNINGHAM, WARD et ALEXANDER (19), pour la série (B') par HUBER et HOLLEY(44) et pour la série (C') par ALLOCK et GRIEVERSON (3). Ces valeurs sont assez concordantes pour qu'on puisse utiliser une valeur moyenne dans les calculs ultérieurs.

TABLEAU IX.

Température (°K)	$\Delta G_T^0 U C \text{ (cal. mole}^{-1}\text{)}$		
	(A')	(B')	(C')
1000	-20675	-19550	-21600
1500	-20004	-19040	-19800
2000	-18607	-18822	-18000
2500	-17436	-20412	-16200

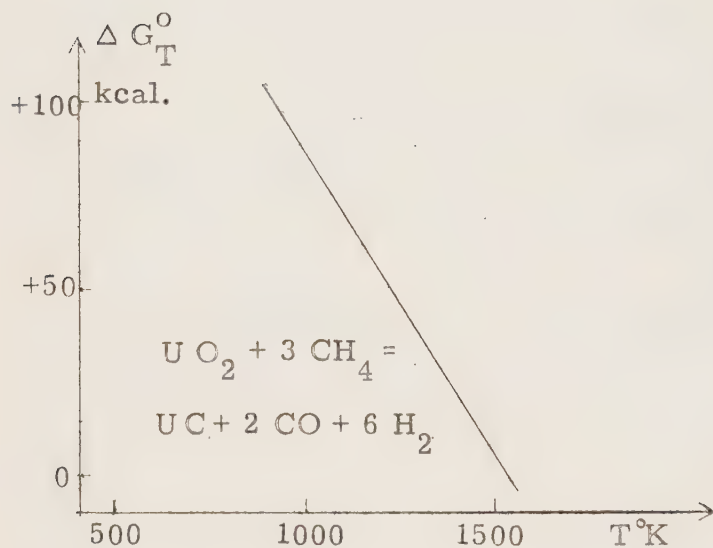


Figure 11.

La figure 11 représente alors la courbe de variation d'énergie libre standard de la réaction de carburation en fonction de la température. Par ailleurs nos calculs effectués dans les conditions habituelles (1% CH_4 dans le mélange carburant) nous indiquent une température de début de réaction de 1550°K, c'est-à-dire 1277°C.

Etant donné que dans le cas des composés de l'uranium l'abondance et la précision des données thermodynamiques accumulées ces dernières années permettent des prévisions très sûres, il était absolument inutile d'essayer de faire réagir le méthane à 1000°C sur le dioxyde d'uranium.

Au cas cependant où la réduction du complexe oxalique d'uranyle nous eût conduit à un autre oxyde d'uranium susceptible de subir plus facilement la carburation, nous avons tenu à faire l'essai à 1100°C mais celui-ci a bien été négatif.

CHAPITRE III .

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Le présent chapitre décrit succinctement les moyens expérimentaux mis en œuvre :

- a) pour préparer les carbures ou leurs solutions solides ;
- b) pour en étudier les caractéristiques essentielles.

En ce qui concerne leur préparation, la technique adoptée de carburation en nacelle dans un tube horizontal avait pour elle l'avantage de la simplicité. Bien que nécessitant des durées de réaction prolongées en raison du mauvais contact gaz-solide, elle convenait pour obtenir les petites quantités de carbures qui suffisaient à nos caractérisations ultérieures. Il est bien évident que pour des productions notables la méthode de travail en tube vertical et, de préférence, en lit fluide, s'imposerait pour permettre une vitesse de réaction vraiment exploitable.

Pour l'examen des produits obtenus, nous avons considéré comme essentielles les caractéristiques permettant d'une part de les identifier à coup sûr (analyse chimique et radiocristallographique) et d'autre part, d'en faire ressortir l'originalité par rapport aux carbures obtenus suivant les voies habituelles (réactivité et finesse de grain décelées par analyse thermogravimétrique, clichés de rayons X et mesures des surfaces spécifiques).

1 - OBTENTION DES CARBURES SIMPLES OU MIXTES.

Dans le but d'obtenir des carbures métalliques réactifs à grain fin, nous avons choisi, rappelons le, une méthode de carburation des métaux ou oxydes par un mélange hydrogène-méthane à température aussi basse que possible.

1.1. - Dispositif expérimental utilisé.

Le schéma de la figure 12 représente le montage que nous avons adopté :

- H : tube d'hydrogène (Société l'Air Liquide) à 99,8 % de pureté contenant au maximum 10 ppm d'oxygène et 10 ppm d'eau.
 - M : tube de méthane (Société l'Air Liquide) de pureté supérieure à 99,9 %.
- Sur chacun des circuits gazeux : un compte-bulle (C_1 et C_2) et un débitmètre (D_1 et D_2).

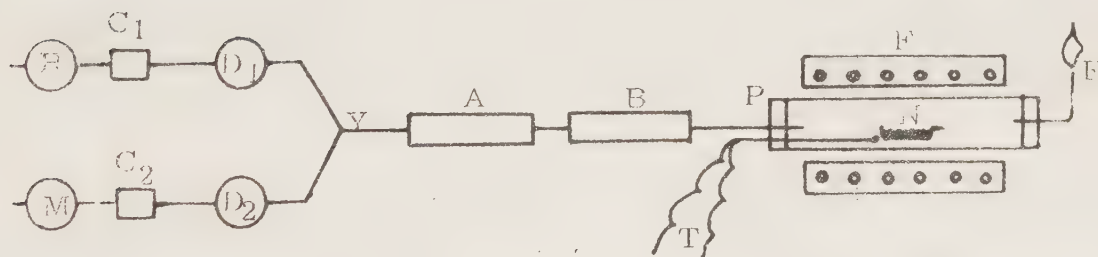


Figure 12.

Le mélange des gaz est effectué en Y et traverse les éléments suivants :

- A : capsule catalytique "Déoxo" à base de palladium qui permet

de faire baisser le taux d'oxygène dans les gaz à moins de 1 ppm.

- B : tube rempli d'anhydride phosphorique pour dessécher le courant gazeux.

- F : four Culman à enroulement apparent en Nichrome permettant d'atteindre 1100°C.

La température du four est programmée et régulée à l'aide d'un pyromètre à thermocouple platine-platine rhodié et de deux alternostats (circuits "tout" et "peu").

L'échantillon est disposé dans une nacelle N en porcelaine biscuit au centre d'un tube laboratoire P en porcelaine "Pythagoras". Un thermocouple T platine-platine rhodié permet de repérer la température de la nacelle.

- Les gaz sortant du tube P traversent un tube effilé E à l'extrémité duquel on les fait brûler.

Remarque :

L'ensemble de purification et de séchage décrit ci-dessus s'est avéré suffisant pour les gaz commerciaux utilisés. Il faut toutefois signaler la nécessité d'opérer avec des gaz bien débarrassés d'oxygène et de vapeur d'eau ; faute d'avoir respecté une telle prescription au début de notre travail, nous avons subi quelques déboires, en particulier dans l'obtention du carbure de titane.

1.2. - Conduite d'une expérience de carburation.

Le composé du métal à carburer (sel, oxyde ou complexe organique) contenu dans la nacelle est chauffé généralement à la vitesse de 160°/heure, de l'ambiante à la température choisie pour la carburation (cf. Chap. IV). Dès le début de l'expérience, le mélange méthane-hydrogène est admis dans le tube à débit constant.

Pendant la première partie du chauffage, le sel ou le complexe engagé subit une décomposition en atmosphère réductrice conduisant à un oxyde ou à un métal finement divisé et réactif, qui sera carburé à température plus élevée. Cette dernière est maintenue pendant des durées qui varient suivant les cas de 3 à 17 heures. Puis on laisse le four se refroidir, sans interrompre le courant gazeux de méthane et d'hydrogène, à une vitesse de 300 à 400°/heure.

2 - EXAMEN DES PRODUITS OBTENUS.

Nous indiquerons brièvement le principe et les modalités d'application des diverses techniques qui nous ont servi à caractériser les carbures obtenus.

2. 1. - Analyse thermogravimétrique.

Destinées, dans le présent travail, à examiner la réactivité des carbures vis-à-vis de l'oxygène, ces expériences de thermogravimétrie furent effectuées au moyen d'une thermobalance A. D. A. M. E. L. Th. 59 à enregistrement graphique, soit à l'air, soit en atmosphère d'oxygène. Le dispositif permettait de tracer soit un diagramme "masse-temps", soit un diagramme "masse-température" avec enregistrement simultané de la courbe "température-temps". La température était repérée grâce à un thermocouple platine-platine rhodié et les programmes de chauffage régulièrement adoptés dans l'air ou l'oxygène, étaient de 150°/h.

Remarque :

Certaines combustions dans l'oxygène sont très exothermiques et les courbes enregistrées "température-temps" et "masse-température" présentent des accidents caractéristiques de ce phénomène (Fig. 13). Ceci est dû à la géométrie de la thermobalance. Nous allons voir pourquoi.

Le programme de chauffe du four est indépendant et produit un échauffement régulier de 150°/h.

Le thermocouple qui commande la rotation du tambour enregistreur (pour les courbes "masse-température") est placé sous le creuset où se produit la combustion dans le four de la thermobalance. Par conséquent il indique exactement les moindres fluctuations de température de l'échantillon. D'autre part, c'est cette même température qui est enregistrée sur les courbes "température-temps".

Quand la combustion est normale, la température du thermocouple est la même que celle du four, aucun phénomène particulier ne se produit. Par contre, au cours d'une combustion exothermique, l'échantillon s'échauffe brusquement beaucoup plus vite que le four et se refroidit

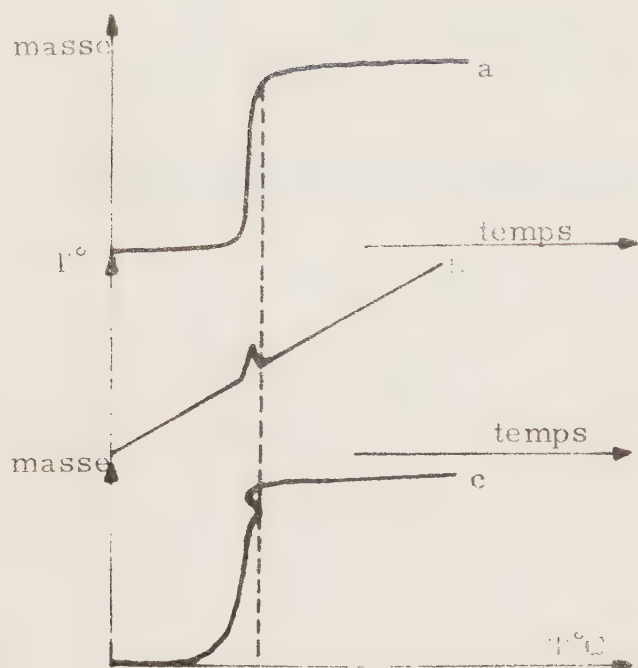


Figure 13.

2.2. - Analyse radiocristallographique.

D'intérêt primordial pour notre travail, cette technique nous a permis d'une part d'identifier les phases constitutives de nos poudres soit avant, soit après, soit en cours de réaction. La largeur des raies du diagramme X fournissait d'autre part une indication sur le degré de finesse du grain cristallin.

Les diagrammes DEBYE-SCHERRER furent effectués en utilisant le montage SEEMAN-BOHLIN par transmission ; l'emploi du monochromateur GUINIER nous a permis de travailler avec la radiation du cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) ou celle du chrome ($\lambda_{K\alpha} = 2,2909 \text{ \AA}$). Dans ce dernier cas, la chambre et le monochromateur étaient enfermés dans une enceinte sous vide pour éviter la diffusion du rayonnement par l'air.

Afin de faciliter la reproduction de nos résultats, nous avons enregistré les intensités des raies de nos clichés photographiques en utilisant un spectrophotomètre SIEMENS - type A.

après l'effet exothermique jusqu'à ce que le creuset réactionnel soit à la même température que le four de la thermobalance. On observe un pic (d'une trentaine de degrés au cours de nos essais) sur le tracé de la courbe "température-temps" (fig. 13 - courbe b). La courbe "masse-température" présente un crochet qui s'explique par l'accélération de la vitesse de rotation du tambour au moment de l'échauffement et par son retour en arrière au moment du refroidissement (fig. 13 - courbe c). La courbe "masse-temps" a une allure normale puisqu'elle est indépendante de la température (fig. 13 - courbe a)

L'indexation des raies du cliché DEBYE-SCHERRER a généralement permis de caractériser sans ambiguïté les phases en présence (cf. Chap. IV et V) grâce aux données de la littérature. L'exploitation de la largeur des raies pour en déduire la finesse du grain s'est avérée plus délicate.

On sait, en effet, que les raies de diffraction X sont fines et nettes lorsque la poudre examinée est constituée par des cristaux élémentaires bien formés et d'une dimension comprise entre 10^{-3} cm. et 5.10^{-5} cm. (7 bis). Lorsque ceux-ci sont plus gros (diamètre moyen supérieur à 10^{-3} cm.), la raie devient ponctuée, tandis qu'au contraire, pour des cristaux élémentaires de plus en plus petits (de 2.10^{-5} cm. à 10^{-6} cm.) la raie s'élargit progressivement. Enfin, pour les particules de diamètre moyen inférieur à 10^{-6} cm. les clichés de diffractions X ne présentent plus que des halos extrêmement diffus. C'est habituellement sous le nom de "grain d'un produit" que l'on désigne les cristaux élémentaires qui le constituent : l'aspect d'un cliché Debye-Scherrer fournit donc un renseignement qualitatif sur les dimensions du grain cristallin. Il permet, en tout cas, de comparer relativement facilement des poudres ayant des finesse de grain nettement différentes, en effectuant sur celles-ci des clichés de diffraction X dans des conditions identiques. C'est ce que nous avons régulièrement fait pour différencier nos carbures de ceux qui sont obtenus par les voies habituelles, généralement à température nettement plus élevée.

Nous montrerons en outre au chapitre V qu'on peut très bien suivre le développement du grain dans les solutions solides de carbures au cours de recuits à des températures croissantes.

Lorsqu'on désire cependant soumettre les profils des raies de diffraction à une étude quantitative afin d'essayer d'attribuer des valeurs aux dimensions du grain cristallin, on est amené à faire de telles approximations que les chiffres obtenus ne représentent guère que des ordres de grandeur.

2. 3. - Mesure des surfaces spécifiques.

2. 3. 1. - Principe de la méthode.

Celle-ci consiste à mesurer la quantité de gaz adsorbé à la surface d'un solide à une température proche du point d'ébullition de ce gaz.

L'azote est le gaz le plus fréquemment utilisé pour ces déterminations. L'équation établie par BRUNAUER, EMMETT et TELLER (14) permet de calculer la quantité de gaz adsorbé pour former une couche monomoléculaire, en mesurant l'absorption pour différentes pressions gazeuses.

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (a)$$

v étant le volume d'azote absorbé, p la pression d'azote, p_0 la pression de vapeur saturante de l'azote, v_m le volume d'azote nécessaire pour former une couche monomoléculaire et C une constante.

Si nous posons

$$y = \frac{p}{v(p_0 - p)} \quad \alpha = \frac{C - 1}{v_m C}$$

$$x = \frac{p}{p_0} \quad \beta = \frac{1}{v_m C}$$

L'équation (a) est représentée par une droite :

$$y = \alpha x + \beta$$

On en tire aisément $v_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$

Connaissant la surface recouverte par unité de volume d'azote, on déduit directement de ces calculs la surface spécifique du solide étudié.

2.3.2. - Appareil utilisé.

Plutôt que de monter le dispositif relativement complexe proposé à l'origine par les auteurs de la méthode, dispositif qui permet des mesures statiques de pressions de vapeur, nous avons préféré utiliser un appareillage beaucoup plus simple basé sur des mesures dynamiques. Le principe en a été publié par NELSEN et EGGERTSEN (76) et son application tend aujourd'hui à se généraliser car il conduit, de façon plus expéditive, à des valeurs de surfaces spécifiques aussi précises que celles fournies par la technique B. E. T. classique.

Un courant gazeux constitué par un mélange de gaz absorbable (azote) et de gaz inerte (hélium) passe sur l'échantillon de solide dont on veut connaître la surface spécifique.

Les débits gazeux sont rigoureusement constants et le déséquilibre entre le courant gazeux avant et après l'échantillon s'inscrira sur le tambour enregistreur d'un chromatographe. La différence de composition des mélanges gazeux peut, en effet, être contrôlée par mesure de conductivité à l'aide de catharomètres.

L'appareil représenté sur la figure 14 se compose des éléments suivants :

- Le circuit d'hélium, avec la vanne V_1 et le manomètre M_1 .
- Le circuit d'azote, avec la vanne V_2 et le manostat M_2 , les capillaires C_1 et C_2 qui permettent d'obtenir trois pressions partielles différentes.
- La cellule contenant l'échantillon de solide S.
- Le vase Dewar rempli d'azote liquide D.
- Les volumes additionnels v_1 et v_2 et leur circuit d'azote.
- Un rotamètre R.
- Un appareil de mesure des débits gazeux (à bulle de savon) G.

- Le chromatographe en phase vapeur (type Carlo ERBA dans nos expériences).

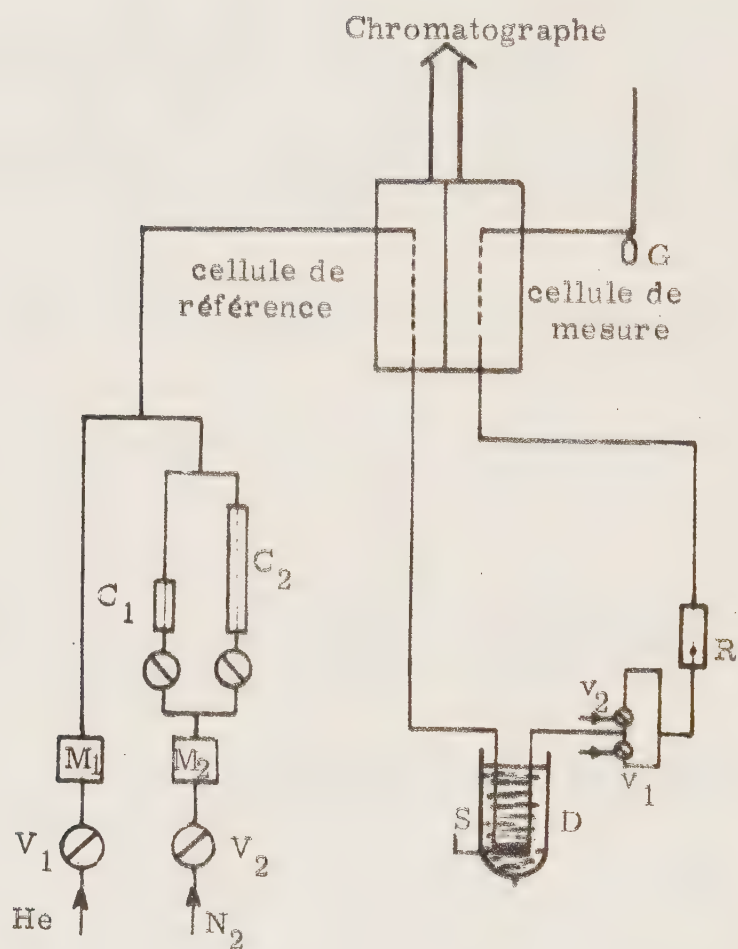


Figure 14.

Quand la cellule contenant l'échantillon de solide est plongée dans l'azote liquide, on enregistre un pic d'absorption dont la surface est proportionnelle au volume d'azote absorbé.

Après l'équilibre (lorsque le tracé de l'enregistreur du chromatographe a rejoint la ligne de base), l'échantillon est ramené à la température ordinaire et le pic de désorption est enregistré. Il est symétrique du pic d'absorption par rapport à la ligne de base et généralement d'une forme plus nette et plus régulière (fig. 15).

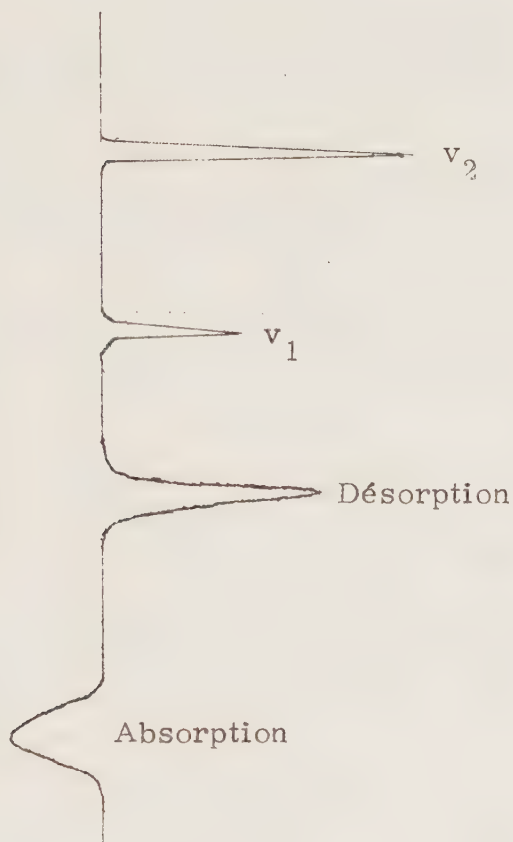


Figure 15.

L'étalonnage de l'appareil est effectué au moyen de deux volumes connus d'azote :

$$v_1 \text{ et } v_2$$

introduits successivement sur le circuit gazeux.

La figure 15 représente un chromatogramme normal avec les pics d'absorption et de désorption et les pics correspondant aux volumes

$$v_1 \text{ et } v_2.$$

La droite d'étalonnage représentant la surface du pic en fonction du volume permet de déterminer directement le volume d'azote absorbé par l'échantillon de solide.

Trois déterminations sont effectuées avec trois débits d'azote différents et permettent de tracer la courbe représentative de l'équation (a). Le tableau X indique un exemple de calcul de surface spécifique d'un échantillon de carbure de molybdène.

TABEAU X.

W	Poids de l'échantillon après dégazage (g)	1,4917	
P_b	Pression atmosphérique (mm)	739	739
P_o	Pression de vapeur saturante de l'azote (mm)	835	835
R_t	Débit total par minute (cm ³ /mn)	50,42	55,814
R_{he}	Débit d'hélium par minute (cm ³ /mn)	40,27	40,27
R_n	Débit d'azote par minute = $R_t - R_{he}$ (cm ³ /mn)	10,15	15,544
V_a	Volume d'azote absorbé (cm ³)	1,425	1,75
P	Pression partielle d'azote (mm) = $\frac{R_n}{R_t} \times P_b$	148,77	205,81
x	Pression relative de l'azote $\frac{P}{P_o}$	0,1781	0,2465
$P_o - P$		686,23	629,19
$V_a(P_o - P)$		977,88	943,78
Y	$\frac{P}{V_a(P_o - P)}$	0,1521	0,2180
α		0,87	
β		0	
$\frac{V_m \times 4,39}{V_l} = S(m^2/g)$		3,38	

2.4. - Techniques analytiques.

2.4.1. - Gravimétrie.

Les carbures simples ont été dosés par gravimétrie en calcinant le carbure à l'air jusqu'à poids constant et en pesant l'oxyde obtenu.

Le carbure de chrome s'oxyde en Cr_2O_3 , le carbure de tungstène en WO_3 , le carbure de titane en TiO_2 , le carbure de tantale en Ta_2O_5 et le carbure de niobium en Nb_2O_5 .

Des précautions spéciales doivent être prises avec les carbures de molybdène et de vanadium.

- Le carbure de molybdène brûle à l'air en donnant MoO_3 mais l'oxyde est sublimable aux environs de 700°C . Nous ³calcinions le carbure dans un four à moufle maintenu à la température de 500°C .
- Le carbure de vanadium brûle dans l'oxygène en donnant V_2O_5 ; il faut opérer à une température inférieure à 600°C pour éviter que l'oxyde V_2O_5 ne fonde et ne perde de l'oxygène par rochage.

Les composés de départ (sels organiques pour la plupart) des métaux W, Ta, Nb ont été également dosés par gravimétrie, les méthodes colorimétriques n'étant pas assez précises.

2.4.2. - Volumétrie.

2.4.2.1. - Molybdène.

Le dosage du molybdène par la méthode de réduction à la colonne de Jones nous a permis de contrôler la pureté de nos produits de départ et de recouper les résultats gravimétriques obtenus pour le carbure.

L'oxyde MoO_3 obtenu par combustion du carbure est dissous dans l'ammoniaque 3 N, la solution est neutralisée et acidifiée par H_2SO_4 jusqu'à concentration 9 N. Le molybdène VI est réduit en Mo III (vert) par passage sur du zinc amalgamé (6). Le sel réduit tombe directement de la colonne de Jones dans une solution de Fe III. Les ions Mo III sont oxydés à un degré intermédiaire entre Mo V et Mo VI, le dernier stade de la réaction (entre Fe III et Mo V) étant très lent.

Le mélange de Fe II et Mo V est ensuite dosé par une solution de permanganate de potassium.

2.4.2.2. - Chrome.

Les sels de départ (oxalate, formiate) et l'oxyde provenant de la calcination du carbure ont été dosés de la façon suivante : Après dissolution dans l'acide perchlorique concentré (pour Cr_2O_3) ou dilué (pour les sels) le Cr III est oxydé en Cr VI par le persulfate d'ammonium en présence d'ions Ag^+ (catalyseurs d'oxydation) en milieu acide (2,3 - 2,4 N).

Cette oxydation permet en outre, dans le cas des sels, d'éliminer l'anion organique.

Le Cr VI est ensuite réduit en Cr III par un excès de Fe II qui est dosé en retour par du bichromate (17).

2.4.2.3. - Vanadium.

Les sels de départ et l'oxyde produit par la combustion du carbure sont dissous et traités comme dans le cas du chrome. L'oxydation conduit au vanadate qui est dosé directement par le Fe II en présence de diphénylamine sulfonate de baryum (18).

2.4.2.4. - Titane.

Le titane a été réduit en Ti III selon la méthode de RAHM (93). L'oxyde TiC_2 est attaqué par le bisulfate de potassium, le résultat de la fusion alcaline est ensuite dissous dans l'acide sulfurique, puis le titane est réduit par l'aluminium en milieu chlorhydrique sous atmosphère de bioxyde de carbone.

Les ions Ti III sont ensuite oxydés par les sels ferriques et la quantité d'ions Fe II formés est dosée par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

Le carbone a généralement été déterminé par différence. Dans les cas où nos carbures renfermaient de fortes quantités de carbone libre, ce dernier a été dosé par microanalyse (oxydation et pesée de CO_2). Les résultats obtenus alors concordaient de façon satisfaisante² (1 %) avec nos déterminations indirectes.

L'analyse des gaz sortant du tube laboratoire n'a pas été faite. On aurait pu penser qu'une telle analyse, relativement facile à effectuer au moyen par exemple de la chromatographie en phase gazeuse, eut apporté des renseignements intéressants sur les produits de la réaction de carburation, sur sa cinétique, sur le moment où on pouvait la considérer comme terminée etc..... En réalité la méthode que nous avons finalement retenue parce qu'elle conduit aux meilleures conditions de carburation (carbures purs et à grain fin) consiste à utiliser des mélanges hydrogène-méthane riches en hydrogène et des températures aussi basses que possible donc des durées de réaction généralement importantes. Dans ces conditions la proportion des produits gazeux de la réaction demeure toujours extrêmement faible dans le gaz effluent et leur détermination, certainement délicate, n'aurait pas présenté beaucoup d'intérêt.

Nous ferons simplement remarquer que la vapeur d'eau, se condensant à la sortie du tube, apparaît au moment de la pyrolyse des complexes et de la réduction des oxydes mais, à plus haute température, pendant la carburation proprement dite des oxydes, il ne s'en produit plus ; cette observation est en accord avec les équations réactionnelles qui figurent au chapitre précédent.

CHAPITRE IV.

CARBURES METALLIQUES SIMPLES.

Avec ce chapitre commence l'exposé de nos résultats. Il traite des carbures métalliques simples de molybdène, de tungstène, de chrome, de vanadium, de titane, de tantale, de niobium et de manganèse.

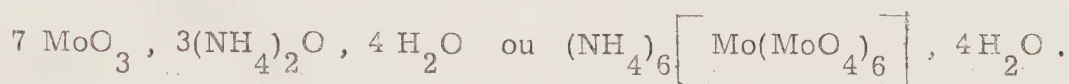
Nous nous sommes limitée à ces principaux métaux de transition, les autres étant des éléments trop rares ou ne pouvant se carburer (cas du zirconium et de l'uranium) dans nos conditions de travail.

Pour chacun des carbures étudiés, nous examinerons successivement : le choix des matières premières, les conditions de la carburation, et enfin les caractéristiques du carbure obtenu ; ces dernières seront comparées à celles des produits courants.

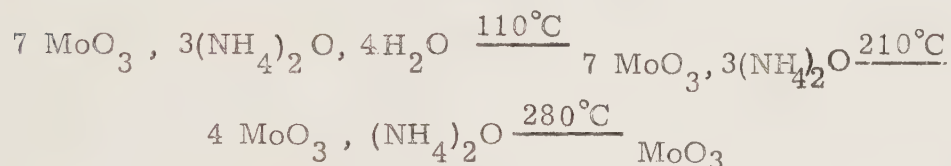
1 - CARBURE DE MOLYPDENE.

1.1. - Composé de départ.

Le composé de départ que nous avons utilisé est le paramolybdate d'ammonium.



L'étude thermogravimétrique de la pyrolyse de ce composé a été faite par FUNAKI (33) qui a mis en évidence les différentes étapes suivantes :



En employant une vitesse de chauffe de 150°/h, nous avons la certitude que la décomposition était complètement terminée à 320°C.

1.2. - Conditions de la carburation.

1.2.1. - Emploi du méthane seul.

Jean RACINE (91) avait constaté l'action réductrice du méthane sur l'oxyde MoO_3 . D'après lui, à 660°C il y avait apparition de l'oxyde bleu (Mo_2O_5 ?), à 735°C réduction en MoO_2 et transformation de ce dernier en molybdène métallique à 760°C. Nous verrons que nous avons observés ces différents stades de réduction à des températures nettement plus basses. Les conditions expérimentales de nos essais et de ceux de RACINE étaient extrêmement différentes ; il opérait très rapidement (quelques minutes) de sorte que les réductions n'avaient pas le temps de se produire complètement.

Nos expériences durant au contraire plusieurs heures, nous pouvions obtenir des réductions bien plus poussées et des carburations plus complètes. RACINE supposait qu'au delà de 760°C il y avait formation de carbure par combinaison du carbone de craquage du méthane avec le métal résultant de la réduction complète de l'oxyde, à condition de maintenir le molybdène plusieurs heures en présence de gaz. Une expérience de carburation du

molybdène métallique pendant trois heures à 800°C lui permet d'obtenir une substance à reflets brillants rayant le verre (caractéristique du carbure de molybdène) intimement mêlée au carbone amorphe.

Les résultats de nos expériences de carburation du molybdène par le méthane pur sont rassemblés dans le tableau XI.

TABLEAU XI.

Essais	Température (°C)	Durée (h)	Couleur	Identification des phases (rayons X)	Remarques
1	400	3	gris-bleu	MoO_3 , Mo_4O_{11}	
2	504	3	violet	MoO_3 , Mo_4O_{11}	
3	600	16	violet	Mo_8O_{23} (traces), Mo_4O_{11} , MoO_2	
4	703	15 $\frac{1}{2}$	gris	Mo_2C , MoO_2	craquage
5	800	3	gris	Mo_2C	craquage

Le méthane réduit les oxydes de molybdène jusqu'à MoO_2 . Entre MoO_3 et MoO_2 , nous avons identifié les phases Mo_8O_{23} et Mo_4O_{11} . Nous n'avons jamais observé, dans ces essais de carburation, le passage par le molybdène métallique, qui est cependant vraisemblable comme nous le verrons plus loin dans le cas des mélanges méthane-hydrogène. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le gros excès de méthane carbure instantanément le métal au moment où celui-ci se forme. Dès 700°C, nous avons constaté des dépôts de carbone sur la nacelle et sur les parois du tube laboratoire, de telle sorte que le carbure préparé à 800°C contenait environ 15 % de carbone alors que la valeur théorique pour un carbure de formule Mo_2C est 5,88 %. Le carbone libre en excès est intimement lié au carbure. Nous avons essayé, sans plus de succès qu'HILPERT et ORNSTEIN (41), de les séparer, après broyage fin dans un liquide de densité intermédiaire, le bromoforme.

Nous avons vu que, pour éviter ce craquage, il faut diluer le méthane par des quantités de plus en plus grandes d'hydrogène au fur et à mesure qu'on élève la température.

Avant de passer aux mélanges méthane-hydrogène, nous rapporterons ici quelques résultats obtenus en utilisant le propane comme gaz carburant.

1.2.2. - Emploi du propane seul.

Le gaz que nous avons utilisé est le "Propagaz" U. R. G. (contenant moins de 90 ppm de soufre) sans autre purification que sa dessiccation sur anhydride phosphorique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XII. Nous avons recristallisé sous argon à 900°C les différents produits obtenus afin de mieux identifier les phases qui généralement étaient amorphes ou très mal cristallisées à basse température (clichés de rayons X à bandes larges et floues).

TABLEAU XII.

Es-sais	Température (°C)	Durée (h)	Phases identifiées avant chauffage à 900°C	C %	Phases identifiées après chauffage à 900°C
1	310	3	$\text{MoO}_3, \text{Mo}_4\text{O}_{11}$	traces	$\text{MoO}_3, \text{Mo}_4\text{O}_{11}$
2	490	3	MoO_2	traces	MoO_2
3	600	3	MoC_2	traces	MoO_2
4	650	3	MoO_2	traces	MoO_2
5	658	15	$d = 2,40 \text{ \AA} - 2,42 \text{ \AA} (?)$	39,74	$\text{MoO}_2(\text{traces}), \text{Mo}, \text{Mo}_2\text{C}$
6	688	3	$d = 2,40 \text{ \AA} - 2,42 \text{ \AA} (?)$	6,78	$\text{Mo}, \text{Mo}_2\text{C}$
7	732	4	$d = 2,40 \text{ \AA} - 2,42 \text{ \AA} (?)$	carbone de craquage sur la nacelle et formation de goudrons dans le tube.	
8	774	4	$d = 2,40 \text{ \AA} - 2,42 \text{ \AA} (?)$ + Mo_2C		

On constate donc que le propane commence à réduire le trioxyde MoO_3 en Mo_4O_{11} puis en MoO_2 . A partir de 650°C, la réduction se poursuit jusqu'au métal en même temps que ce dernier subit la carburation.

Cependant, dans les différents essais relatés ci-dessus, on peut conclure, d'après l'identification des phases, que la réduction se poursuit, selon

toute vraisemblance, lorsqu'on porte le mélange à 900°C sous argon. Il y a alors action réductrice et carburante du carbone provenant du craquage de l'hydrocarbure. Mais, comme le propane se craque à température plus basse que le méthane, il est encore beaucoup moins bien approprié que ce dernier pour obtenir du carbure de molybdène pur : à basse température (jusque vers 650°C) la carburation est à peu près nulle et au delà, le carbure obtenu contient d'autant plus de carbone libre qu'on le veut exempt de métal ou d'oxyde.

De telles observations nous ont fait abandonner, pour nos expériences de carburation, le propane et tous les hydrocarbures plus riches en carbone que le méthane.

TABLEAU XIII.

Mo_2C			MoO_2^*		
d (Å)	I/I ₁	h k l	d (Å)	I/I ₁	h k l
2,60	0,29	100	4,78	0,20	001
			3,41	1,00	110, 11 $\bar{1}$
			2,804	0,30	20 $\bar{1}$
			2,433	0,50	200
			2,420	0,85	020, 111
			2,405	0,40	20 $\bar{2}$
2,36 2,28	0,24 1,00	002 101	2,398	0,50	002
			2,176	0,30	210
1,75	0,24	102	2,171	0,10	12 $\bar{1}$
			2,147	0,30	012
			1,833	0,35	201, 22 $\bar{1}$
			1,718	0,55	31 $\bar{1}$, 220
			1,704	0,80	22 $\bar{2}$, 11 $\bar{2}$, 022
1,50	0,35	110	1,692	0,50	113

* D'après MAGNELI, ANDERSSON, BLOMBERG et KIHNBORG (68)

Nous devons en outre signaler une observation assez déconcertante relative aux diagrammes DEBYE-SCHERRER obtenus dans cette série d'essais. Pour tous les produits de carburation obtenus entre 658°C et 774°C (essais 5 à 8), nous constatons sur les clichés de diffraction X une raie large correspondant à une distance interréticulaire de 2,40 - 2,42 Å. Or, si nous nous reportons au tableau XIII résumant les données radiocristallographiques sur les phases Mo_2C et MoO_2 , nous ne voyons pas, de façon certaine, auquel de ces deux composés attribuer la raie observée, d'autant plus que cette dernière semble se déplacer lorsque les produits sont chauffés à 900°C pour aboutir au système de raies du carbure et du métal comme l'indique le tableau XII.

1. 2. 3. - Carburation par le mélange méthane-hydrogène.

Des essais furent effectués entre 494°C et 750°C, avec des mélanges renfermant trois volumes d'hydrogène pour un volume de méthane.

En dessous de 720°C, les diagrammes DEBYE-SCHERRER des produits obtenus présentent des raies d'autant plus larges et floues que la température de carburation était plus basse. Toutes les raies du carbure Mo_2C sont présentes sauf celle correspondant à la distance interréticulaire $d = 2,36 \text{ Å}$; par contre, celle que nous avons déjà observée dans nos essais avec le propane s'y retrouve ($d = 2,40 - 2,42 \text{ Å}$) ; elle disparaît encore ici par recristallisation à 900°C, en faisant place à la raie normale du carbure ($d = 2,36 \text{ Å}$). On constate de plus que si la recristallisation n'a pas été effectuée pendant un temps suffisant, cette raie n'est pas tout à fait à sa place ($d = 2,38 \text{ Å}$), tout se passant comme si au cours du chauffage la raie anormale se déplaçait progressivement de 2,40 à 2,36 Å.

L'hypothèse d'une structure intermédiaire (par exemple entre MoO_2 et Mo_2C) provenant du fait qu'à basse température la carburation est incomplète aussi bien avec le méthane qu'avec le propane, serait assez séduisante. On comprend cependant assez difficilement qu'une seule raie, c'est-à-dire qu'un seul système de plans réticulaires, subisse des modifications.

N'ayant donc vraiment la certitude d'obtenir du carbure exempt d'oxyde qu'à partir de 720°C, nous limiterons l'étude de nos produits à ceux décrits dans le tableau XIV.

1.3. - Caractéristiques du carbure de molybdène obtenu.

1.3.1. - Analyse radiocristallographique.

Les carbures obtenus au dessus de 720°C présentent les raies normales de diffraction X de Mo_2C . Si la durée de carburation n'est pas suffisante les raies du molybdène subsistent sur le cliché de diffraction X puis le carbure instable γ MoC apparaît à côté du carbure stable Mo_2C ; il suffit de prolonger le passage du mélange méthane-hydrogène sur l'échantillon pour obtenir exclusivement ce dernier carbure.

Le tableau XIV montre que les carbures obtenus sont beaucoup plus purs que les carbures préparés avec le méthane seul et en dosant convenablement la concentration du méthane dans le mélange gazeux, on peut obtenir un carbure exempt de carbone libre comme l'ont d'ailleurs signalé les auteurs du brevet PHILIPS (79) en employant à 1000°C un mélange gazeux contenant 1 % de méthane.

TABLEAU XIV.

Essais	Température(°C)	Durée (h)	Débit H_2 (l/h)	Débit CH_4 (l/h)	% CH_4	% Mo	% C libre
1	727	5 1/2	24	4,5	15,8	93,34	0,77
2	756	2 1/2	16	4	20	93,62	0,49
3	740	3 1/2	9	3	25	93,34	0,77

Nous avons vu d'autre part (chapitre III) que l'examen radiocristallographique donne une indication sur la grosseur des cristaux élémentaires de la substance et permet en tout cas de comparer deux échantillons au point de vue de leur finesse de grain. La figure 16 reproduit les enregistrements au spectrophotomètre de deux clichés de diffraction X de carbures de molybdène Mo_2C . L'enregistrement (a) est celui d'un de nos carbures, préparé à 727°C ; il présente des raies plus élargies que celles de l'enregistrement (b) qui est celui d'un carbure industriel. Ceci nous permet de conclure que notre carbure présente une plus grande finesse de grain que le carbure industriel et nous laisse prévoir qu'il sera plus réactif et aura probablement, après broyage, une plus grande surface spécifique.

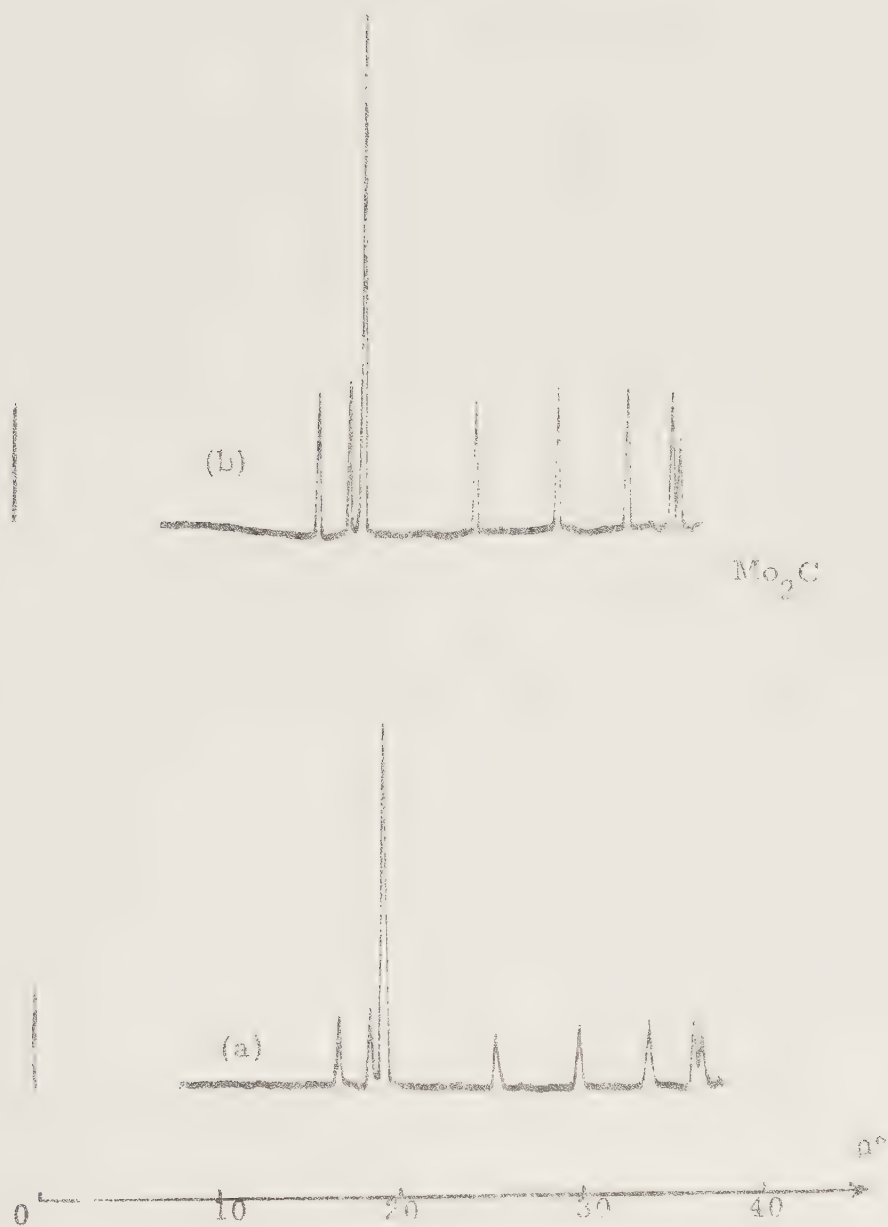


Figure 16.

1.3.2. - Etude de la réactivité.

Les tests d'oxydation à la thermobalance confirment les prévisions de paragraphe précédent. La figure 17 réunit les courbes thermogravimétriques d'oxydation à l'air d'un de nos carbures (a) préparé à 740°C et de deux carbures industriels d'origines différentes (b et c).

Nos carbures ont une température de début d'oxydation d'environ 250°C inférieure à celle des carbures industriels ; ceci dénote une plus grande réactivité due évidemment à leur grain plus fin et sans doute aussi à une organisation du réseau moins parfaite, ce qui les rend plus sensibles à une action chimique ou physique . Cette réactivité dépend légèrement de la température de préparation du carbure et le tableau XV montre qu'un carbure préparé selon notre méthode est d'autant plus oxydable qu'il a été préparé à plus basse température. Une différence de 60°C entre les températures de début de combustion correspond à un écart de 250°C environ entre les températures de préparation.

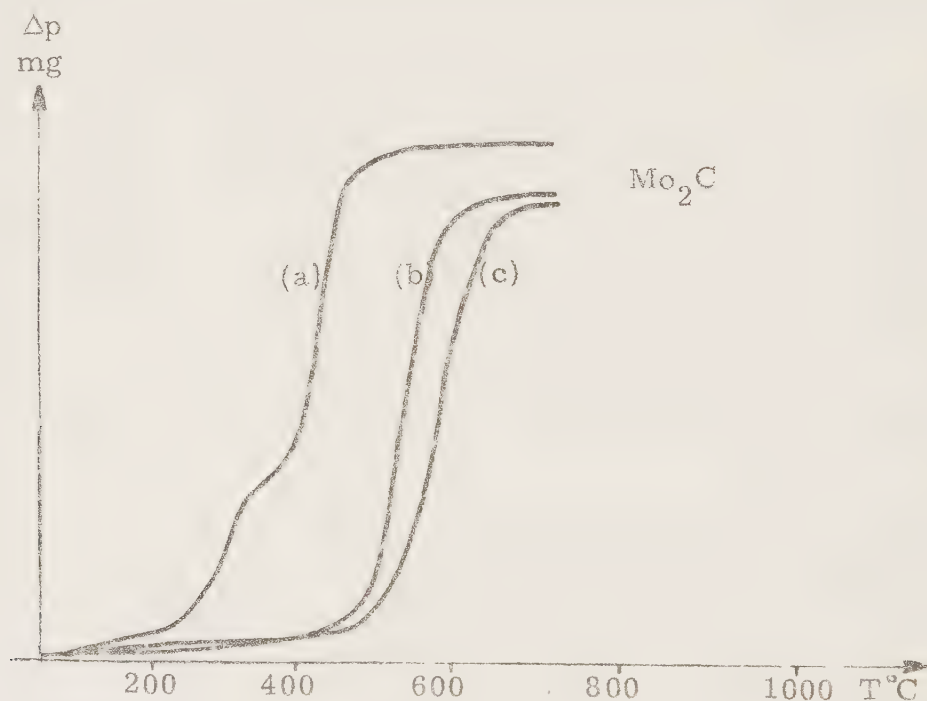


Figure 17.

TABLEAU XV.

	Température de début de combustion (°C)	Température de fin de combustion (°C)
Carbure préparé à 740°C (a)	200	480
Carbure préparé à 1000°C	260	480
Carbure industriel (b)	440	620
Carbure industriel (c)	480	680

1. 3. 3. - Mesures des surfaces spécifiques.

La surface spécifique de nos carbures de molybdène s'est avérée assez faible : 3,38 m²/g ; elle est néanmoins incomparablement plus grande que celle des deux carbures industriels de comparaison (b) et (c) qui eux, n'ont donné lieu à aucun pic d'absorption ni de désorption et avaient par conséquent une surface spécifique quasiment nulle.

2 - CARBURE DE TUNGSTENE.

2. 1. - Composé de départ.

Bien qu'on puisse partir directement de l'oxyde $W O_3$ cristallisé ou de l'oxyde bleu de tungstène, nous avons toujours préféré utiliser le paratungstate d'ammonium. Nous avons pensé, en effet, qu'il serait plus aisé de réduire et de carburer un oxyde au moment de sa formation, alors que le réseau n'est pas encore bien organisé.

Le paratungstate d'ammonium



se décompose à l'air d'une manière continue de $60^{\circ}C$ à $400^{\circ}C$ environ, le terme de sa décomposition étant $W O_3$.

2. 2.- Conditions de la carburation.

2. 2. 1. - Emploi du méthane seul.

D'après RACINE (91), l'anhydride tungstique est réduit par le méthane en oxydes bleus entre $540^{\circ}C$ et $785^{\circ}C$, puis en bioxyde vers $825^{\circ}C$ et enfin en tungstène métallique à $950^{\circ}C$. RACINE envisageait la possibilité de la formation de carbure au dessus de $950^{\circ}C$. La durée de ses expériences n'était jamais supérieure à 1 h. 30, ce qui explique que les températures qu'il indique sont plus élevées que les nôtres. Afin de donner aux corps en présence le temps de réagir, nous avons maintenu la température constante pendant des temps plus longs et nous avons constaté que la réduction était progressive et lente.

Le tableau XVI réunit des essais effectués entre $447^{\circ}C$ et $850^{\circ}C$ et montre que le méthane réduit $W O_3$ en tungstène métallique en passant par les oxydes $W_{18} O_{49}$ et $W O_2$. Le carbure $W C$ (et lui seul) se forme dès $800^{\circ}C$, mais la vitesse de réaction est très lente.

Il faudrait prolonger l'expérience très longtemps pour aboutir à la carburation totale, ce qui augmenterait le dépôt de carbure libre et ceci d'autant plus qu'on travaillerait à température plus élevée.

TABLEAU XVI.

Essais	Température (°C)	Durée (h)	Couleur	Remarques	Identification des phases (Rayons X)
1	447	3	vert		$W O_3$
2	600	3	bleu-vert		$W O_3$, $W_{18} O_{49}$
3	800	3	gris		$W O_3$, $W O_2$, $W_{18} O_{49}$
4	800	15 $\frac{1}{2}$	gris	craquage	$W O_3$, $W O_2$, W , $W C$
5	850	16	noir	craquage intense	W , $W C$

2.2.2. - Emploi du mélange méthane-hydrogène.

Pour éviter, ou tout au moins réduire, le phénomène de craquage, nous avons employé des mélanges méthane-hydrogène dont la composition est indiquée sur le tableau XVII.

TABLEAU XVII.

Essais	Température (°C)	Durée (h)	Débit H_2 (l/h.)	Débit CH_4 (l/h.)	% CH_4	% W	% C libre
1	772	46	9	5,5	38	92,49	1,38
2	802	33	34,6	1,3	3,3	93,03	0,84
3	830	19	30	1,8	5,66	93,08	0,79

Nous obtenons des carbures de tungstène contenant de 0,79 % à 1,38 % de carbone libre. En dosant convenablement le mélange méthane-hydrogène, il est possible de diminuer encore la quantité de carbone libre, mais il faut alors élever la température pour former le carbure plus rapidement. Ceci présente, par contre, l'inconvénient de produire un carbure mieux cristallisé et moins réactif.

2.3. - Caractéristiques du carbure de tungstène obtenu.

2.3.1. - Analyse radiocristallographique.

Les clichés de diffraction X de nos échantillons de carbure présentent tous des raies larges, indices d'une structure à grain fin.

2.3.2. - Etude de la réactivité.

Le tableau XVIII rassemble les températures de début et de fin de combustion de carbures W C préparés l'un, à 820°C, par action du mélange méthane-hydrogène, sur le produit de décomposition du paratungstate d'ammonium, l'autre, à 1000°C, par action du mélange méthane-hydrogène (1 % de méthane) sur l'oxyde WO_3 bien cristallisé dans les conditions du brevet PHILIPS (79).

TABLEAU XVIII.

	Température de début de combustion (°C)	Température de fin de combustion (°C)
Carbure préparé à 820°C	320	460
Carbure préparé à 1000°C	370	560

On constate, comme il fallait s'y attendre, que le fait d'abaisser de 180°C la température de carburation augmente nettement la réactivité du produit obtenu.

N'ayant pas à notre disposition de carbure W C industriel, nous avons utilisé les données publiées par FREUNDLICH, CHRETIEN et JOSIEN (30) qui ont étudié l'oxydation à la thermobalance et dans l'oxygène d'un carbure de tungstène W C. Ces auteurs ont constaté qu'il s'oxydait brutalement aux environs de 600°C. Nous reproduisons sur la figure 18 la courbe d'oxydation de notre carbure (a) et celle (b) mentionnée par les auteurs en question.

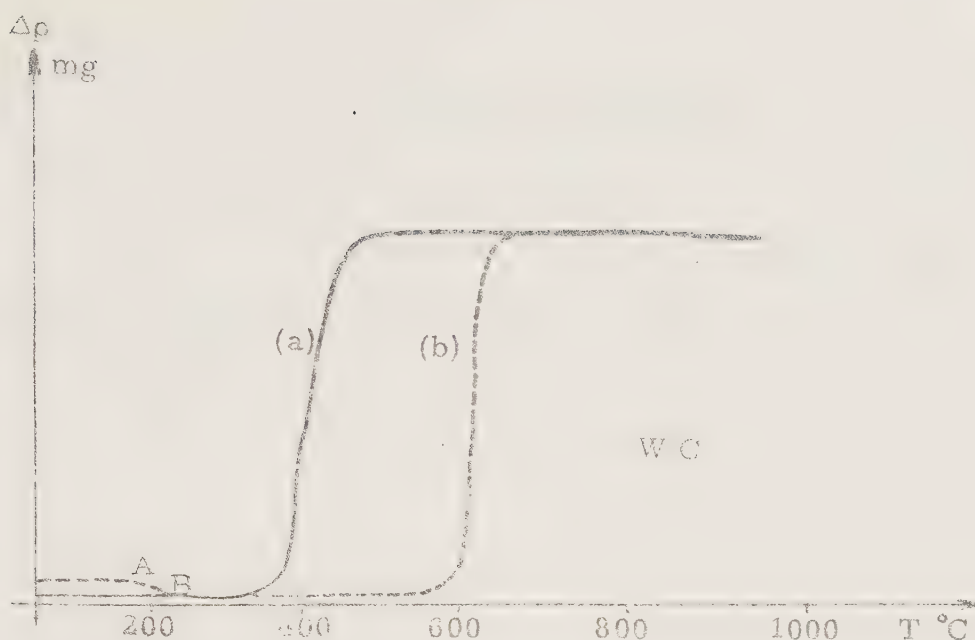


Figure 18.

Cette comparaison appelle deux remarques : Tout d'abord, comme dans le cas du molybdène, nous voyons que notre carbure brûle à température relativement basse en raison de sa grande réactivité ; nous avons donc tout lieu de supposer que le carbure (b) avait été préparé suivant une des méthodes industrielles, c'est-à-dire à plus haute température que le nôtre. La deuxième constatation a trait à la portion A B de la courbe d'oxydation du carbure (b). FREUNDLICH, CHRETIEN et JOSSEN, expliquent la perte de poids observée aux environs de 200°C par la combustion du carbone libre. Pour notre part, nous n'avons jamais constaté la combustion du carbone libre contenu dans le carbure avant ou après celle du carbure et nous avons admis que les deux oxydations se produisaient en même temps.

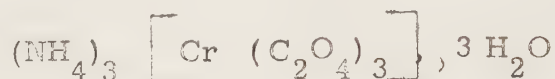
2.3.3. - Mesures des surfaces spécifiques.

La surface spécifique de notre carbure mesurée par absorption d'azote a été trouvée égale à 4,87 m²/g.

3. - CARBURE DE CHROME.

3. 1. - Composés de départ.

Nous nous sommes servie indifféremment de l'oxalato-chromate d'ammonium:



ou du formiate de chrome III :



dont les températures de fin de décomposition avoisinent 400°C.

En présence d'oxygène, d'air, ou en atmosphère réductrice, la pyrolyse de ces composés conduit toujours à Cr_2O_3 .

3. 2. - Conditions de la carburation.

3. 2. 1. - Emploi du méthane seul.

En présence de méthane seul et quelle que soit la température, entre 600°C et 800°C, nous n'avons obtenu que le sesquioxyde souillé de carbone amorphe d'autant plus que la température était plus élevée et le temps de passage du méthane plus long. Ceci confirme les résultats négatifs obtenus par RACINE dans ses essais de réduction du sesquioxyde de chrome par le méthane.

3. 2. 2. - Emploi du mélange méthane-hydrogène.

Afin de pouvoir travailler à 800°C et au dessus en évitant le craquage du méthane, nous avons utilisé des mélanges gazeux dont les compositions sont indiquées dans le tableau XIX.

Nos carbures préparés entre 800°C et 900°C contiennent donc de 0,33 % à 1,05 % de carbone libre.

TABLEAU XIX.

Essais	Température (°C)	Durée (h)	Débit H_2 (l/h ²)	Débit CH_4 (l/h. ⁴)	CH_4 %	Cr %	C libre %
1	802	15	15	2	11,76	86,04	0,63
2	830	19	15	1,7	10,20	86,29	0,33
3	903	3,5	15	3	16,66	85,62	1,05

Nous avons vu au chapitre II que les calculs thermodynamiques indiquaient 750°C environ comme température possible pour la carburation de Cr_2O_3 . Compte tenu de l'incertitude sur les valeurs d'énergie libre du carbure de chrome, nous pouvons conclure que les résultats exposés dans ce paragraphe confirment bien les prévisions thermodynamiques. Le carbure obtenu est exclusivement Cr_3C_2 .

Il est d'ailleurs assez remarquable de constater que dans tous nos essais de préparation des carbures, nous n'avons jamais obtenu qu'une seule sorte de carbure, celle qui "normalement" devait se former à cette température. D'autres méthodes de préparation plus brutales permettent d'obtenir et de stabiliser des carbures de formules différentes en particulier l'action combinée du vide et d'une très haute température sur un mélange en quantités stœchiométriques de carbone et d'un métal.

3.3. - Caractéristiques du carbure de chrome obtenu.

3.3.1. - Analyse radiocristallographique.

La différence de cristallinité de notre carbure Cr_3C_2 (a) et d'un carbure industriel (b) est sensible sur la figure 19 qui reproduit les enregistrements des clichés de diffraction X des deux carbures. Ceci laisse augurer une plus grande oxydabilité de notre carbure ; l'étude thermogravimétrique le confirme.

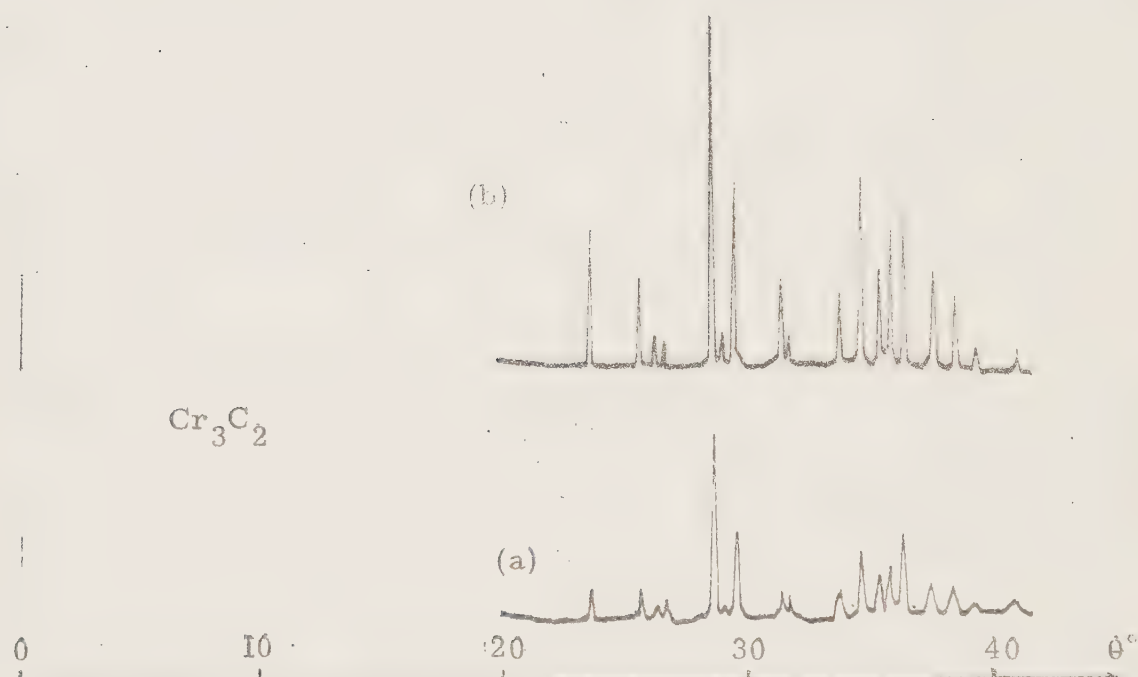


Figure 19.

3. 3. 2. - Etude de la réactivité.

Dans des conditions identiques, nous avons enregistré (fig. 20) les courbes d'oxydation à l'air d'un de nos carbures (a) et d'un carbure de chrome industriel (b). Les prises d'essai étant les mêmes, à la fin de l'oxydation du carbure (b), la courbe devrait rejoindre le palier atteint par la courbe (a). Le four de la thermobalance ne pouvant dépasser une température de 1050°C il nous a été impossible de terminer l'oxydation du carbure (b). Nous avons porté l'échantillon dans un four à 1100°C et avons constaté que l'oxydation n'était par terminée au bout de 12 heures.

Nous avons vu, pour le molybdène et le tungstène, que le fait d'élever la température de préparation du carbure affaiblissait sa réactivité. Il en est de même pour le chrome et les températures de début et de fin d'oxydation de deux carbures préparés à 800°C et 1000°C sont rassemblées sur la tableau XX. Les deux carbures sont toutefois plus réactifs que le carbure industriel.

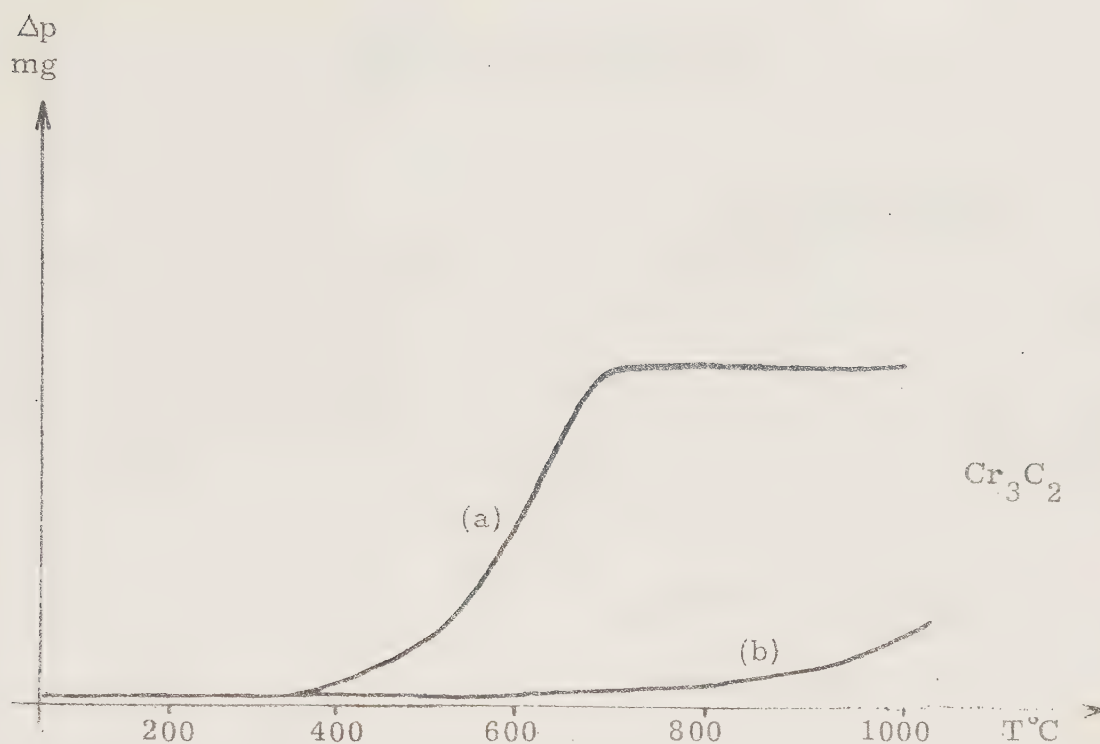


Figure 20.

TABLEAU XX.

	Température de début de combustion ($^{\circ}C$)	Température de fin de combustion ($^{\circ}C$)
Carbure préparé à $800^{\circ}C$ (a)	370	700
Carbure préparé à $1000^{\circ}C$	420	800
Carbure industriel (b)	800	1100

3. 3. 3. - Mesures des surfaces spécifiques.

La surface spécifique de notre carbure est de $9,45 \text{ m}^2/\text{g}$ tandis que celle du carbure industriel est pratiquement nulle (aucun pic d'absorption ni de désorption).

4 - CARBURE DE VANADIUM.

4.1. - Composés de départ.

Nous avons employé soit le métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 , soit le formiate de vanadyle $\text{VO}(\text{HCOC})_2$, H_2O préparé par la méthode de J. PÂRIS et J. C. MERLIN (83), soit le dioxalato-vanadate (IV) d'ammonium $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $2\text{H}_2\text{C}$ dont la préparation a été décrite par SCHRAMM(100). Dans les trois cas la température de fin de décomposition est comprise entre 250°C et 300°C ; le produit de décomposition à l'air est V_2O_5 , tandis qu'en atmosphère réductrice, on aboutit à V_2O_3 .

4.2 - Conditions de la carburation.

4.2.1. - Emploi du méthane seul.

L'action du méthane seul sur l'anhydride vanadique conduit d'après RACINE (91) à 435°C à un mélange de V_2O_3 et d'un oxyde inconnu (peut-être V_2O_4), puis à la disparition de V_2O_4 à 590°C et à une dernière réduction à 785°C . Nous pensons qu'effectivement l'oxyde inconnu, terme de la réduction par le méthane, était V_2O_3 , nos expériences en présence de méthane seul nous ayant toujours conduites à cet oxyde. Le tableau XXI réunit les essais effectués à des températures situées entre 600°C et 800°C . La carburation du sesquioxyde par le méthane seul n'est jamais complète car le dépôt du carbone de craquage sur l'oxyde empêche une action ultérieure du méthane.

TABLEAU XXI.

Essais	Température ($^\circ\text{C}$)	Durée (h)	Identification des phases (rayons X)
1	600	3	V_2O_3
2	600	16	V_2O_3
3	700	3	V_2O_3 , VC
4	700	16	V_2O_3 , VC
5	800	3	VC, V_2O_3
6	800	16	VC, V_2O_3

4.2.2. - Emploi du mélange méthane-hydrogène.

On fait rétrograder l'équilibre de dissociation du méthane en le mélangeant à de l'hydrogène. Les pourcentages théoriques calculés au chapitre II passent de 89 %, pour une température de 700°C, à 99,1 % H_2 à 900°C. Les taux de méthane utilisés par nous (tableau XXII) étaient nettement plus élevés que les valeurs d'équilibre car la vitesse de craquage demeure suffisamment faible aux températures de carburation.

TABLEAU XXII.

Essais	Température (°C)	Durée (h)	Débit H_2 (l/h.)	Débit CH_4 (l/h.)	% CH_4	% V	% C
1	705	16	9	3,7	29,1	82,28	17,72
2	766	19	5,8	8	54	82,60	17,40
3	782	15	20	5,3	20,9	83,09	16,91
4	912	5	18	3	14,3	82,44	17,56

La composition des carbures obtenus est indiquée sur le tableau XXII. Aucune estimation de la quantité du carbone libre n'a pu être faite dans ces essais ; il importe en effet de rappeler que le carbure de vanadium a donné lieu à un nombre important de travaux dans le but de déterminer sa composition et sa formule sans qu'actuellement on puisse dire que l'unanimité soit réalisée entre les différents auteurs. Les carbures exempts d'oxygène obtenus par MEERSONE et KREINE (69) avec des précautions spéciales présentent toujours un défaut de carbone par rapport à la formule VC . Le pourcentage de carbone oscille entre 15,5 % et 17,8 % sans jamais atteindre le pourcentage théorique de 19,05 %. Ces auteurs admettent qu'il s'agit d'un réseau défectif ou, ce qui revient au même, d'une solution solide $VC - V$. Il est alors évident que devant cette incertitude sur la véritable formule de ce carbure les dosages, même les plus précis, ne peuvent renseigner sur la teneur exacte en carbone libre. Le diagramme de diffraction X de ce carbure est bien connu et permet aisément d'identifier cette phase. Dans nos essais nous n'avons jamais obtenu que la phase VC .

4.3. - Caractéristiques du carbure de vanadium obtenu.

4.3.1. - Analyse radiocristallographique.

L'examen des enregistrements des clichés de diffraction X d'un de nos carbures V C (a) et d'un carbure industriel (b) représentés sur la figure 21 permet d'apprécier la différence de finesse de grain de ces deux carbures.

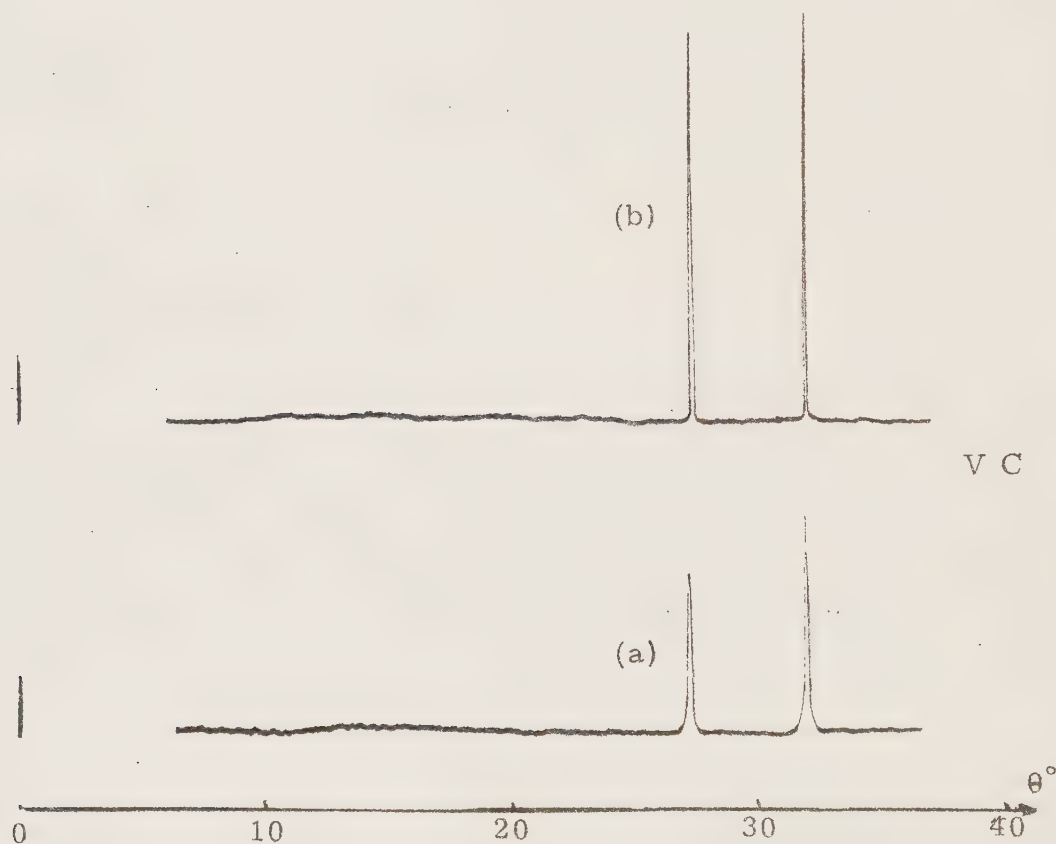


Figure 21.

4.3.2. - Etude de la réactivité.

Les résultats des études thermogravimétriques de l'oxydation des carbures (a) et (b) sont réunis dans le tableau XXIII et illustrés par la figure 22.

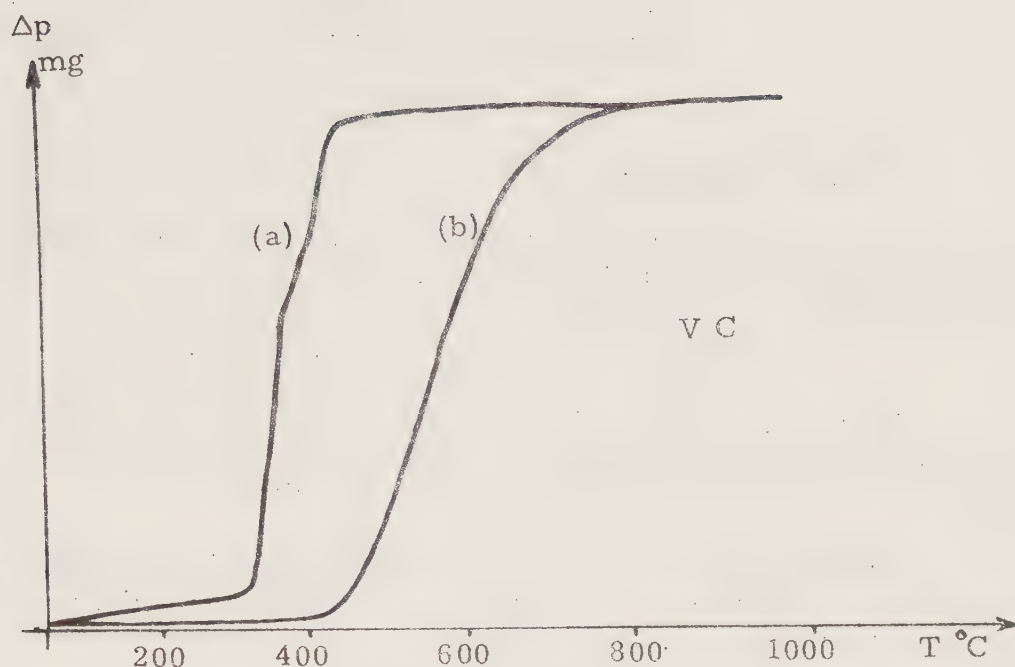


Figure 22 .

TABLEAU XXIII

	Température de début de combus- tion (°C)	Température de fin de combustion (°C)
Carbure préparé à 782°C (a)	340	450
Carbure industriel (b)	450	750

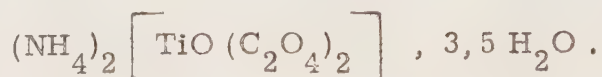
4. 3. 3.- Mesures des surfaces spécifiques.

Comme il était possible de le prévoir, notre carbure a une surface spécifique notablement plus élevée que celle du carbure industriel de même formule. La présence d'un faible pic de désorption d'azote nous a permis de calculer la surface spécifique du carbure industriel ; celle-ci est d'environ 1,23 m²/g tandis que pour notre carbure elle est de 11,67 m²/g.

5 - CARBURE DE TITANE .

5. 1. - Composé de départ.

Pour la préparation du carbure TiC , nous avons exclusivement utilisé l'oxalato-titanate(IV) d'ammonium,



D'après J. PÂRIS (81), ce composé est obtenu par dissolution d'un gel de titane fraîchement précipité, dans une solution bouillante d'hydrogéo-oxalate d'ammonium en quantités stœchiométriques.

Par évaporation à sec ou précipitation alcoolique, l'oxalate est isolé sous forme de cristaux ou de poudre. Décomposé à l'air, il conduit à TiO_2 à partir de 300°C .

5. 2. - Conditions de la carburation.

5. 2. 1. - Emploi du méthane seul.

En atmosphère de méthane seul, le produit de décomposition est TiO_2 sous diverses variétés à différentes températures comme l'indique le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV.

Essais	Température ($^\circ\text{C}$)	Durée (h)	Identification des phases (Rayons X)	Remarque
1	600	3	TiO_2 anatase	
2	700	3	Anatase + Rutile	
3	800	3	Rutile + Anatase	
4	800	16	Rutile + Anatase	
5	850	16	Rutile	craquage

En raison du craquage très intense que subit le méthane en présence de TiO_2 au delà de 850°C nous ne pouvions utilement prolonger ces essais.

5.2.2. - Emploi du mélange méthane-hydrogène.

Avec les mélanges méthane-hydrogène, il nous a été possible d'obtenir l'oxyde Ti_2O_3 dès 900°C . La réduction de TiO_2 par l'hydrogène est signalée par³ WYSS (115) et seulement à partir de 1300°C avec obtention de l'oxyde Ti_3O_5 .

D'autres auteurs (8) signalent la réduction en Ti_2O_3 entre 1200°C et 1500°C .

Les conditions expérimentales et la pureté des carbures obtenus sont précisées dans le tableau XXV.

TABLEAU XXV.

Essais	Température ($^\circ\text{C}$)	Durée (h)	Débit H_2 (l/h.)	Débit CH_4 (l/h.)	% CH_4	% Ti	C libre %
1	994	16	21,17	0,65	3	69,87	10,1
2	998	15	18	0,70	3,7	70,42	9,5

Pour justifier de telles conditions de travail, nous ferons observer que le carbure de titane ne se forme, avec une vitesse intéressante, qu'aux environs de 1000°C ; dans des essais effectués à plus basse température, les premières traces de carbure apparaissaient à 930°C , mais le phénomène de carburation demeurerait trop lent.

Or, à 1000°C , nous avons vu (chap. II) qu'il fallait utiliser une concentration en méthane au plus égale à 1 % pour inhiber le craquage. Cette faible concentration ralentissant beaucoup trop la vitesse de carburation dans nos conditions expérimentales, nous avons forcé cette concentration jusqu'à 3 %. Si un tel pourcentage d'hydrocarbure peut être toléré en présence de certains oxydes, comme nous le verrons en particulier dans le cas de ceux du tantale et du niobium (paragraphe 6.2.2.), il est par contre trop élevé ici, les oxydes de titane étant vraisemblablement d'excellents

catalyseurs de craquage du méthane. Nous avons dû, avec le dispositif expérimental imparfait qui était le nôtre, consentir à un compromis entre les vitesses de carburation et de craquage qui nous conduisait à ce carbure souillé de carbone. La méthode qui s'impose évidemment pour obtenir un carbure de titane pur, c'est de travailler en lit fluide avec le mélange carburant de composition théorique (1 % de CH_4 à 1000°C).

5. 3. - Caractéristiques du carbure de titane obtenu.

5. 3. 1. - Analyse radiocristallographique.

Le carbure de titane obtenu dans ces conditions ne présente pas exactement les raies de diffraction X du carbure stœchiométrique TiC . Il correspond à un composé lacunaire de formule TiC_{1-x} . Les raies relativement larges et diffuses ne permettent pas d'évaluer exactement le facteur x , comme l'a fait KRAINER (58) en déduisant la maille du carbure de la position des raies de diffraction X. Si tout laisse à penser que notre carbure présente une structure lacunaire, la précision des dosages ne nous permet pas de savoir si les lacunes ne contiennent aucun atome ou si elles sont comblées par de l'oxygène, étant donné la grande facilité de TiC à former des solutions solides avec TiO .

La figure 23 montre nettement la différence de grain cristallin entre le carbure préparé par nos soins (a) et un carbure industriel (b), les raies de diffraction X de notre produit étant bien plus larges et bien plus floues que celles du carbure (b).

5. 3. 2. - Etude de la réactivité.

La comparaison des courbes thermogravimétriques d'oxydation de notre carbure et de trois carbures industriels (b) (c) (d), représentées sur la figure 24, nous conduit aux conclusions suivantes :

1°) - Le carbure (a) préparé au voisinage de 1000°C , par emploi du mélange méthane-hydrogène, accuse des températures de début et de fin d'oxydation notablement plus basses que celles manifestées par chacun des carbures industriels examinés (tableau XXVI). Ainsi se trouvent classés, par ordre de réactivité décroissante, les carbures (a) (b) (c) (d).

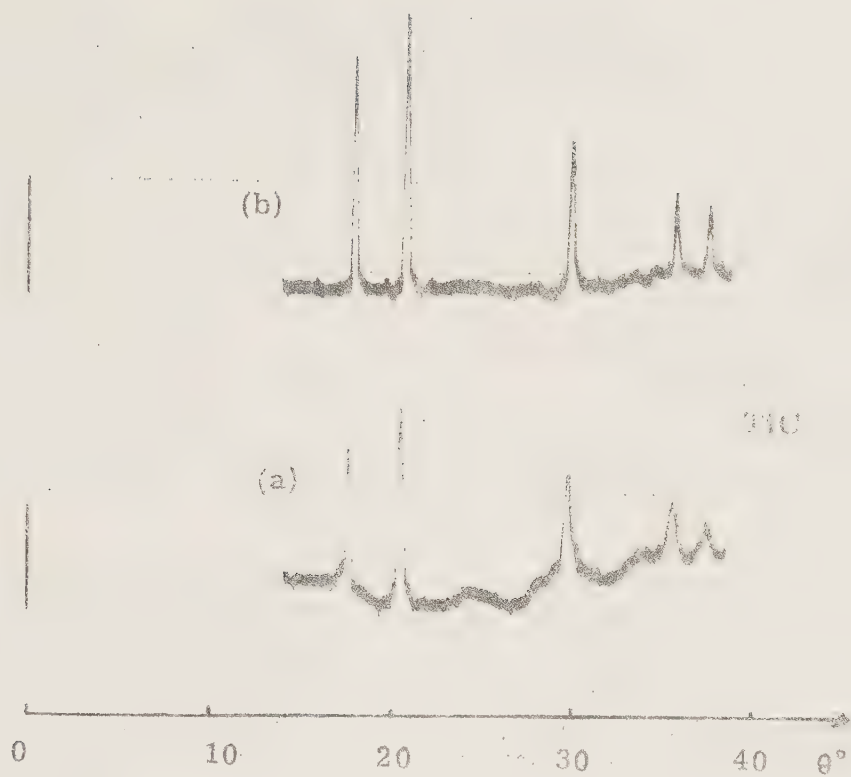


Figure 23.

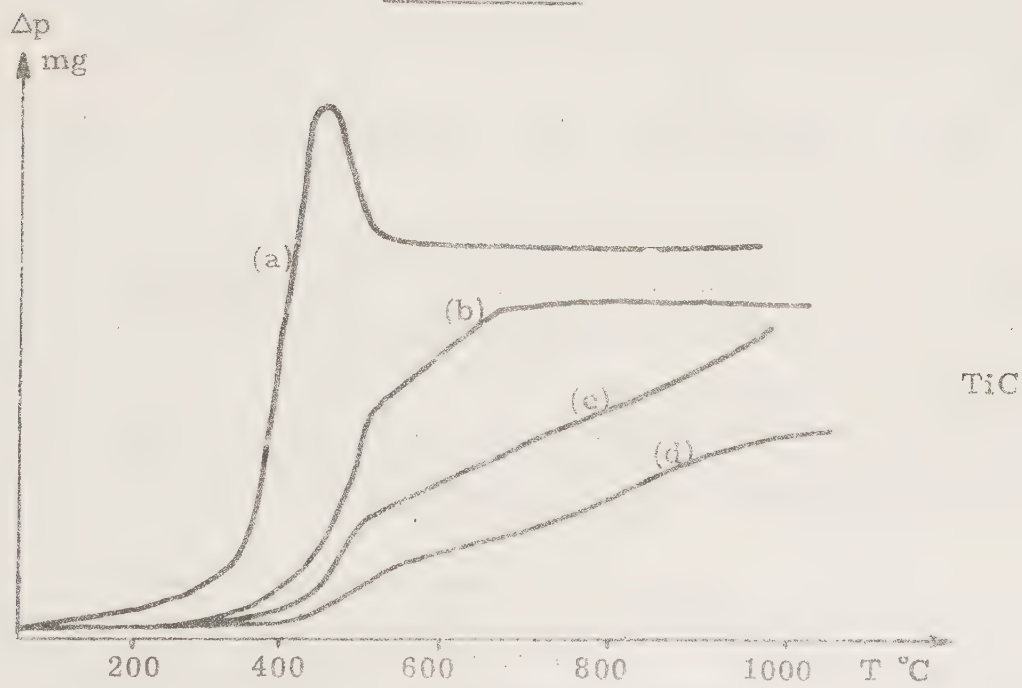


Figure 24.

TABLEAU XXVI.

	Température de début de com- bustion (°C)	Température de fin de combus- tion (°C)
Notre TiC (a)	310	440
TiC industriel (b)	360	660
TiC industriel (c)	440	> 1050
TiC industriel (d)	480	> 1050

2°) L'allure elle-même de la courbe d'oxydation à l'air de notre carbure (a) diffère nettement de celle des autres courbes par le maximum inattendu qu'elle présente. La seule interprétation plausible de ce maximum de la courbe de variation de poids en fonction de la température, c'est d'admettre qu'il se forme, au cours de l'oxydation du carbure, un dépôt de carbone amorphe qui brûle à son tour à plus haute température, le palier final de la courbe correspondant effectivement au bioxyde TiO_2 seul. D'autre part, d'après la hauteur du maximum, on peut déduire qu'une partie seulement du carbone contenu dans le carbure (environ 2 % sur 30 %) apparaît momentanément sous forme de carbone libre.

Que ce carbone résulte d'une combustion incomplète d'une partie du carbure selon l'équation :



ou qu'il provienne plus vraisemblablement* de la dismutation du monoxyde de carbone formé en même temps que le bioxyde dans la réaction de combustion du carbure :



il se mettra lui-même à brûler vers 450°C.

* En faveur de cette hypothèse, nous signalerons l'observation suivante : lorsqu'on examine à 440°C la poudre de carbure qui a brûlé, on constate que si la surface est parfaitement blanche, la masse est parsemée de petits grains noirs amorphes aux rayons X ne pouvant être constitués que par du carbone.

Par contre, la combustion de ce même carbure en atmosphère d'oxygène (fig. 25) supprime le maximum et confère au phénomène une apparence nettement exothermique.

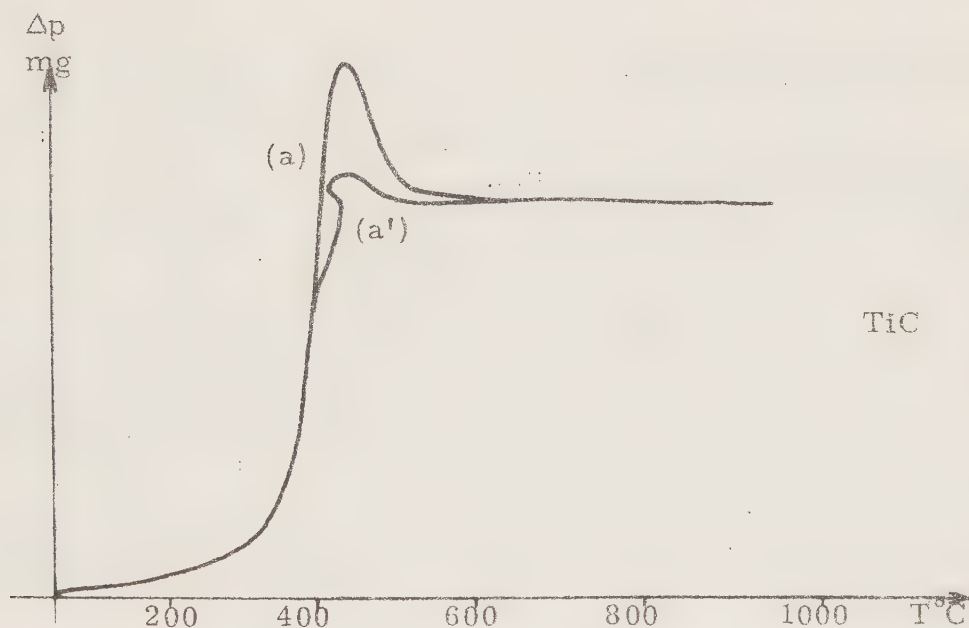


Figure 25.

5.3.3. - Mesures des surfaces spécifiques.

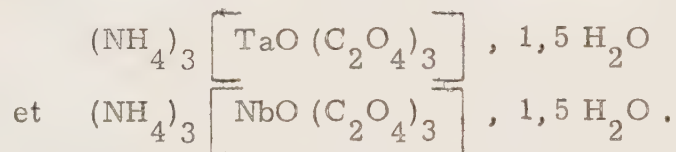
Etant données les fortes quantités de carbone libre (10 % environ) que contiennent nos carbures de titane, la surface spécifique de la poudre, que nous avons trouvée égale à 150 m²/g, ne représente vraiment pas celle du carbure, mais bien plutôt celle d'un carbone amorphe impur.

6 - CARBURES DE TANTALE ET DE NIOBIUM.

Nous réunirons dans un même paragraphe les résultats concernant les carbures de tantale et de niobium, étant donné la similitude qui existe entre les composés de départ, les méthodes d'obtention des carbures et les produits obtenus.

6. 1. - Composés de départ.

RUSS (98) a préparé, en 1902, l'oxalato-tantalate(V) d'ammonium et l'oxalato-niobate(V) d'ammonium,



Nous avons d'abord employé ces deux sels comme composés de départ dans l'espoir que les oxydes résultant de leur pyrolyse seraient plus réactifs et plus faciles à carburer que ceux qu'on obtient par calcination des hydroxydes. En fait, l'expérience nous a montré que cette dernière préparation, à condition de ne pas trop élever la température de calcination conduit à des oxydes Ta_2O_5 et Nb_2O_5 utilisables pour la carburation.

6. 1. 1. - Préparation de l'oxalato-tantalate (V) d'ammonium.

L'oxyde de tantale Ta_2O_5 finement broyé est attaqué dans une capsule de platine par du pyrosulfate de potassium. Quand la masse est parfaitement fondue et limpide, on laisse refroidir et on dissout le tout dans l'acide sulfurique concentré (36 N). Après dilution et neutralisation par l'ammoniaque, le gel de tantale $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ est précipité, filtré et lavé à l'eau bouillante jusqu'à élimination des ions sulfate. Le gel est ensuite immédiatement dissous dans un excès d'une solution bouillante d'hydrogéo-oxalate d'ammonium.

L'oxalato-tantalate(V) d'ammonium pur s'hydrolyse et n'est stable qu'en présence d'un excès d'acide oxalique ou d'oxalate d'ammonium. Par évaporation sous vide, on obtient des cristaux d'oxalato-tantalate(V) d'ammonium et d'hydrogéo-oxalate d'ammonium.

6.1.2. - Préparation de l'oxalato-niobate(V) d'ammonium.

Le même procédé est employé ; il est cependant inutile de dissoudre le produit de la fusion alcaline dans l'acide sulfurique concentré après attaque au pyrosulfate, l'action de l'eau bouillante ammoniacale suffit pour précipiter le gel $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les complexes oxaliques ci-dessus, décomposés à l'air, conduisent, à 350°C , aux oxydes Ta_2O_5 et Nb_2O_5 .

6.2. - Conditions de la carburation.

6.2.1. - Emploi du méthane seul.

La décomposition de l'oxalato-tantalate(V) d'ammonium en présence de méthane seul conduit toujours à l'oxyde de tantale pentavalent.

A 600°C les raies de diffraction X sont de véritables halos, l'oxyde est très mal cristallisé et de couleur jaunâtre, c'est-à-dire qu'il est très légèrement souillé de carbone. A 800°C l'oxyde est bien cristallisé et recouvert d'une couche intense de carbone de craquage : la poudre est noire.

L'action du méthane seul sur l'oxalato-niobate(V) d'ammonium conduit à Nb_2O_5 mal cristallisé à 600°C et bien cristallisé à 800°C .

6.2.2. - Emploi du mélange méthane-hydrogène.

Lorsqu'on utilise du méthane contenant une forte proportion d'hydrogène pour retarder le craquage, on constate que l'oxyde de niobium, Nb_2O_5 est réduit par ce mélange en bioxyde NbO_2 à partir de 900°C , tandis que l'hémipentaoxyde de tantale ne subit aucune réduction jusqu'à 1000°C . L'un et l'autre de ces oxydes, NbO_2 et Ta_2O_5 , se laissent carburer, aux environs de 1000°C , et les carbures TaC et NbC sont formés dans les conditions indiquées par le tableau XXVII. Il est manifeste, dans ces deux cas, que les oxydes n'agissent pas comme catalyseurs de craquage du méthane : avec les proportions de ce gaz utilisées dans le mélange, et qui sont très supérieures aux concentrations d'équilibre, on a très peu de carbone libre dans le carbure obtenu.

TABLEAU XXVII.

Carbure	Température (°C)	Durée (h)	Débit H_2 (l/h.)	Débit CH_4 (l/h.)	CH_4 %	Métal %	C libre %
TaC	1000	15	27,7	1,25	4,35	93,40	0,37
NbC	1014	17	25	1,5	5,7	88,16	0,39

6.3. - Caractéristiques des carbures obtenus.

6.3.1. - Analyse radiocristallographique.

Les enregistrements des clichés de rayons X reproduits sur les figures 26 et 27 font apparaître pour nos carbures (a) des raies nettement plus larges que celles (b) des carbures industriels. Notre méthode permet donc d'obtenir des produits à grain fin.

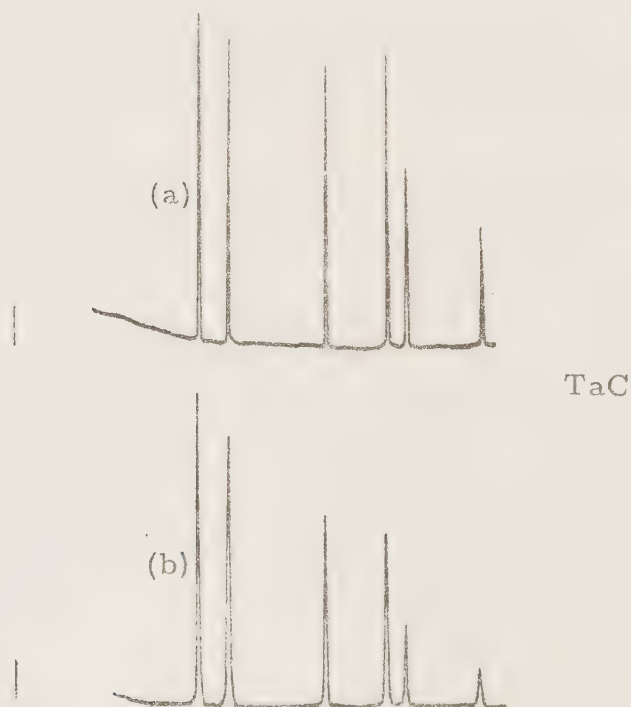


Figure 26.

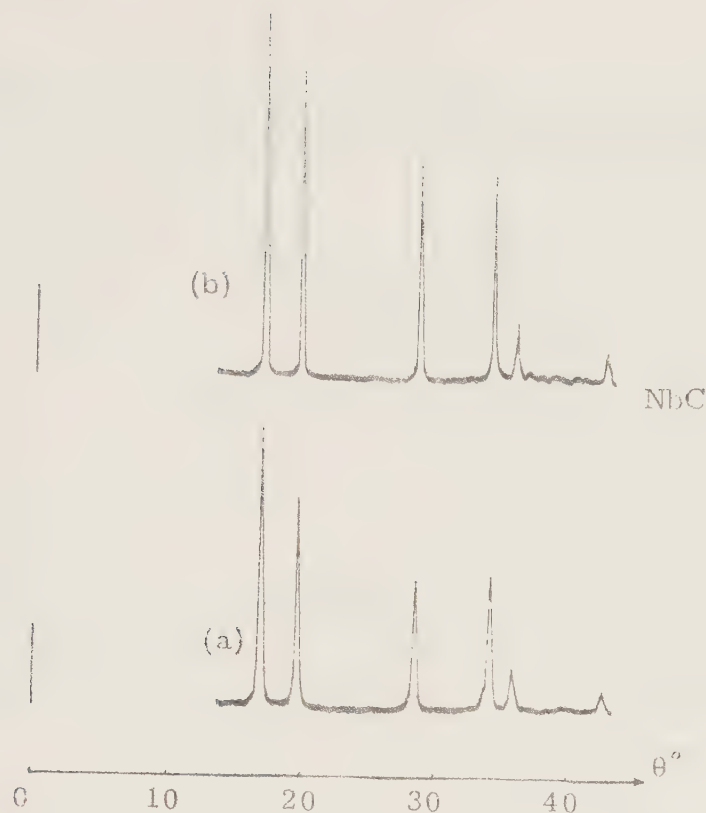


Figure 27.

6.3.2. - Etude de la réactivité.

Comme dans le cas de TiC , les carbures TaC et NbC ne brûlent pas complètement dans l'air et on observe une reprise de poids plus importante que celle qui serait nécessitée par l'oxydation en Ta_2O_5 ou Nb_2O_5 . Le dépôt de carbone est ici aussi d'environ 2 % (sur 7 % pour TaC et 12 % pour NbC) et se forme non en surface mais au cœur de la poudre d'oxyde. Ce carbone brûle ensuite dans l'air à 660°C pour le tantale et à 530°C pour le niobium. Ce phénomène est atténué en présence d'oxygène dans le cas du tantale (fig. 28), d'autant plus que le débit d'oxygène est plus fort. Un débit d'oxygène supérieur à 18 l/h. nous aurait permis de supprimer le phénomène, mais nous n'avons pu l'expérimenter en raison de l'instabilité du plateau de la thermobalance sous le courant d'oxygène. Par contre, dans le cas du carbure de niobium, la combustion dans l'oxygène conduit directement à l'oxyde sans que l'on observe de dépôt de carbone. Les courbes de combustion dans l'oxygène présentent toujours, en fin d'oxydation, un petit crochet dû aux phénomènes exothermiques (fig. 28 et courbe 'a' de la figure 30).

Les figures 29 et 30 permettent de comparer l'oxydabilité de nos carbures (a) et celle de leurs homologues industriels (b).

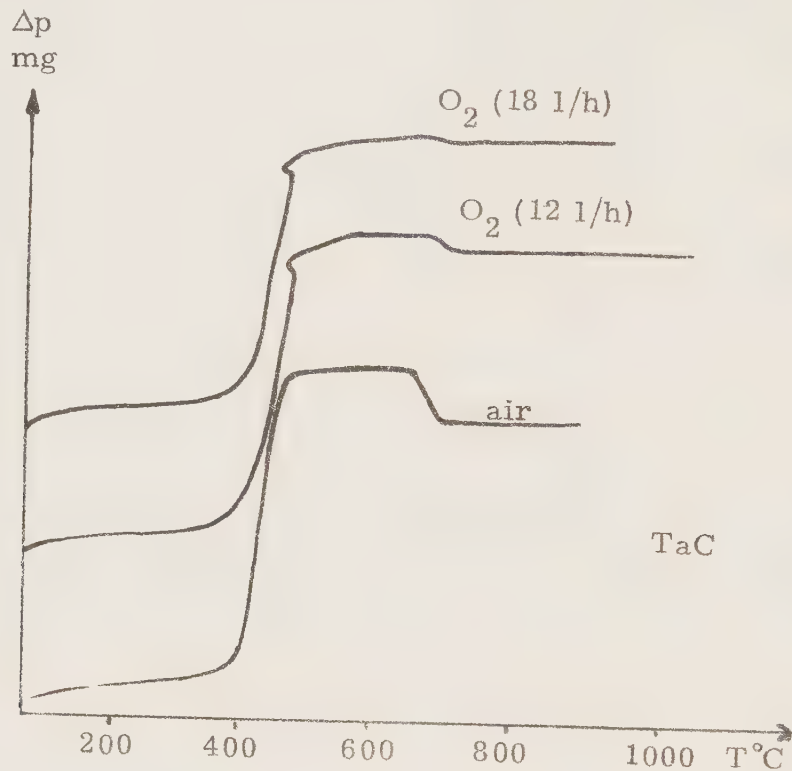


Figure 28.

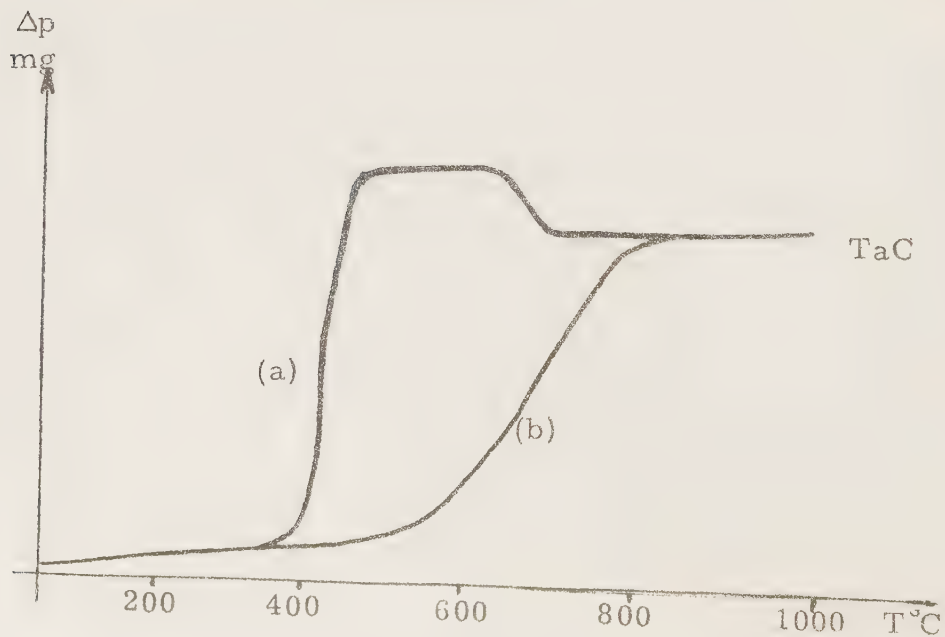


Figure 29.

Le tableau XXVIII donne les températures de début et de fin d'oxydation de nos carbures TaC et NbC et des carbures industriels (b) que nous leur avons comparés.

TABLEAU XXVIII.

	Température de début de combustion (°C)	Température de fin de combustion (°C)
Notre carbure TaC (a)	380	470
TaC industriel (b)	500	780
Notre carbure NbC (a)	340	440
NbC industriel (b)	450	560

6.3.3. - Mesures des surfaces spécifiques.

Nos carbures TaC et NbC ont respectivement des surfaces spécifiques de 11,67 m²/g et 10,36 m²/g alors que leurs homologues industriels ont une surface pratiquement nulle.

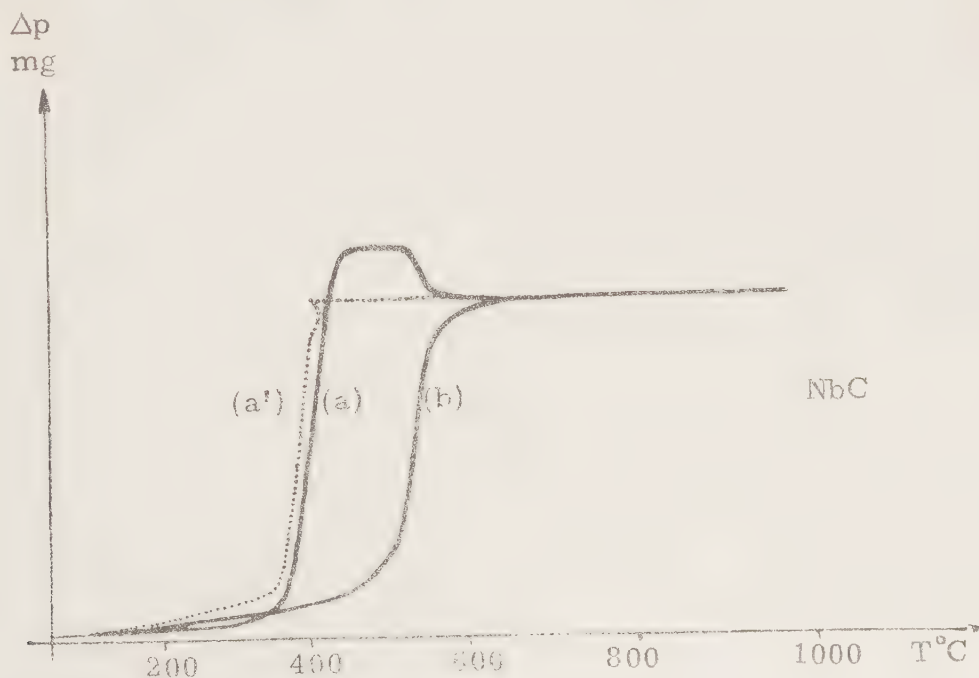


Figure 30.

7 - CARBURE DE MANGANESE.

Afin de compléter l'étude de l'obtention des carbures des principaux métaux de transition, nous avons, très brièvement, soumis à l'action du mélange méthane-hydrogène à 1000°C, l'oxyde de manganèse MnO résultant de la pyrolyse du formiate de manganèse $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$, $2 \text{H}_2\text{O}$ en atmosphère réductrice.

Nous avons obtenu un carbure dont le spectre de rayons X est tout à fait analogue à celui de Cr_7C_3 .

Les données de la littérature concernant les carbures de manganèse étant très imprécises, nous pouvons émettre l'hypothèse, comme l'ont fait la plupart des auteurs, que la similitude des spectres entre carbures de chrome et carbures de manganèse entraîne une similitude de formule. Il est donc vraisemblable que nous avons obtenu le carbure Mn_7C_3 ; nous basant alors sur cette formule, nous avons pu déterminer sa teneur en carbone libre, trouvée égale à 1,5 %.

CHAPITRE V .

SOLUTIONS SOLIDES DE
CARBURES METALLIQUES .

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.

Les carbures métalliques peuvent se dissoudre mutuellement à l'état solide d'une façon totale ou partielle. Ces solutions solides ou carbures mixtes manifestent alors des propriétés mécaniques nettement différentes de celles des carbures simples.

Les carbures les plus facilement miscibles sont les carbures cubiques tels que Ti C , V C , Ta C , Nb C , Zr C , Hf C , dont la solubilité mutuelle est totale à condition que la différence de diamètre entre les ions métalliques n'excède pas 15 % (loi de HUME-ROTHERY (49)). Les carbures non cubiques tels que Mo C , Mo_2C , Cr_3C_2 , W C et W_2C sont susceptibles de se dissoudre en quantités beaucoup plus faibles dans les autres carbures, la solubilité étant d'autant plus grande que la température est plus élevée : METCALFE (71) a déterminé la variation de la solubilité du carbure W C dans le carbure Ti C ; il faut atteindre 2450°C pour que Ti C dissolve 95,5 % de carbure de tungstène.

1.1. - Intérêt des solutions solides de carbures.

Les solutions solides de carbures présentent un intérêt technique supérieur à celui des carbures simples ; ce sont elles, en effet, qui confèrent aux aciers pour outils à coupe rapide leurs caractéristiques essentielles.

KIEFFER et KÖLBL (65) ont évalué l'importance industrielle des solutions solides de carbures en donnant à chaque solution binaire une note de 0 à 100 d'autant plus élevée que la solution solide est plus intéressante sur le plan technique.

Ces indications sont reproduites sur le tableau XXIX.

TABLEAU XXIX.

Groupe IV Ti. Zr.		Groupe V V. Nb. Ta.			Groupe VI Cr. Mo.
TiC. ZrC (50)	ZrC. V C (50)	V C. Nb C (50)	Nb C. Ta C (50)	TaC. Cr ₃ C ₂ (25)	Cr ₃ C ₂ . Mo ₂ C (0)
TiC. V C (100)	ZrC. NbC (50)	V C. Ta C (50)	NbC. Cr ₃ C ₂ (25)	TaC. Mo ₂ C (50)	
TiC. NbC (75)	ZrC. TaC (50)	V C. Cr ₃ C ₂ (25)	NbC. Mo ₂ C (50)		
TiC. TaC (75)	ZrC. Cr ₃ C ₂ (0)	V C. Mo ₂ C (50)			
TiC. Cr ₃ C ₂ * (75)	ZrC. Mo ₂ C (0)				
TiC. Mo ₂ C (75)					

* jusqu'à 10 % de Cr₃C₂.

I. 2. - Méthodes générales de préparation des solutions solides de carbures.

Il est très difficile de faire réagir deux solides réfractaires l'un sur l'autre, c'est pourquoi l'emploi de très hautes températures ou d'agents favorisant la diffusion est nécessaire dans la préparation des carbures mixtes. Pour pallier ces inconvénients, certains auteurs ont imaginé de réaliser la solution solide au moment de la formation des carbures à partir d'un mélange d'oxydes ou d'un mélange de métaux ; ils ont néanmoins dû opérer à des températures voisines de 1500°C. Les principales méthodes d'obtention des solutions solides de carbures peuvent être résumées ainsi :

1. 2. 1. - Fusion.

AGTE et ALTERTHUM (1) ont préparé par fusion des solutions solides à base de W₂C ; c'est un procédé utilisable seulement pour les carbures qui ne se décomposent pas avant ou pendant la fusion. Cette méthode nécessite l'emploi de températures très élevées et les solutions solides obtenues sont cassantes, ce qui limite leurs utilisations.

1. 2. 2. - Réaction dans un métal fondu.

Ce procédé a été décrit par Mc KENNA (66)(67); en ne retenant qu'un seul exemple, nous indiquerons que l'on fait réagir les métaux avec le graphite dans un bain de nickel fondu à 2000°C : il se produit, à cette température, la carburation et la dissolution mutuelle des carbures formés.

1. 2. 3. - Carburation d'un mélange d'oxydes.

La carburation et la formation de la solution solide se font simultanément à partir d'un mélange d'oxydes et de carbone en atmosphère d'hydrogène à 1500°C-1600°C. Ce procédé est rarement utilisé à l'heure actuelle.

1. 2. 4. - Carburation d'un mélange de métaux.

La carburation est effectuée à 1600°C sous courant d'hydrogène et les procédés 1. 2. 3. et 1. 2. 4 peuvent être combinés.

Exemple : BROWNLEE, GEACH et RAINE (11) ont préparé une solution solide TiC-WC à partir d'un mélange de tungstène métallique, d'oxyde de titane et de carbone à 1600°C.

1. 2. 5. - Obtention des solutions solides à partir de carbures préformés.

Les carbures sont intimement mélangés (avec addition éventuelle de carbone), comprimés à froid et chauffés dans un four sous vide ou sous gaz protecteur à 1600°C-2000°C pendant deux heures (11). Il est souvent nécessaire de répéter cette opération plusieurs fois.

Certaines additions (cobalt, fer, nickel, oxyde de cobalt, carbure de molybdène) favorisent la diffusion mutuelle des carbures. Ainsi NOWOTNY et KIEFFER (78) portent le mélange intime contenant les carbures et 0,5 % à 5 % de liant, à 1500°C - 2100°C sous vide pendant deux heures.

L'emploi des liants permet également d'accélérer et d'améliorer les réactions de carburation soit des mélanges d'oxydes, soit des mélanges de métaux.

2 - PREPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES DE CARBURES SUIVANT NOTRE METHODE.

(Action du mélange méthane-hydrogène sur les oxydes)

Tous les procédés décrits jusqu'à présent, dont nous venons de rappeler brièvement le principe, ont ceci de commun que les solutions solides de carbures sont obtenues à des températures d'au moins 1500°C et sur des poudres comprimées. Outre les impuretés introduites, intentionnellement ou non, dans ces carbures mixtes, ceux-ci sont caractérisés par des cristaux relativement gros, une réactivité et une aptitude au frittage relativement faibles, ce qui peut présenter des inconvénients pour certaines de leurs applications.

En essayant de réaliser la solution solide au moment de la carburation effectuée suivant les conditions exposées pour les carbures simples au chapitre précédent, nous pouvions espérer obtenir des cristaux mixtes à grain fin, réactifs et frittables, comme l'étaient nos carbures simples et pour la même raison (température basse).

Les résultats exposés dans les paragraphes qui suivent ont confirmé en partie nos espoirs : en faisant agir le gaz carburant (méthane + hydrogène) sur des oxydes fins intimement mélangés ou des oxydes mixtes réactifs, il nous a été possible de former à 1000°C des solutions solides de certains carbures cubiques : en particulier ceux de tantale, niobium, titane et vanadium.

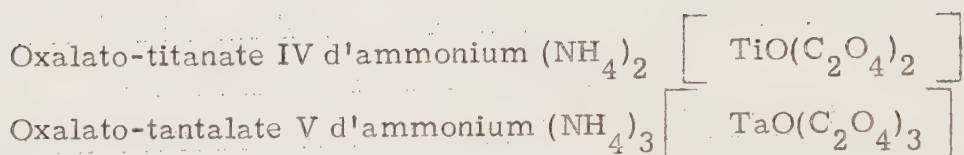
2. 1. - Système TiC - TaC.

Les carbures de titane et de tantale, appartenant tous deux au système cubique à faces centrées, sont miscibles en toutes proportions (78). En effet, la maille de TiC étant 4,32 Å et celle de TaC 4,455 Å, la différence 3,1 % est nettement inférieure à la limite admise par HUME-ROTHÉRY.

2. 1. 1. - Conditions de travail.

2. 1. 1. 1. - Composés de départ.

Par dissolution des hydroxydes de titane ($\text{TiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$) et de tantale ($\text{Ta}_2\text{O}_5, m \text{H}_2\text{O}$) fraîchement précipités dans une solution bouillante d'hydrogéné-oxalate d'ammonium en léger excès par rapport aux proportions stœchiométriques, nous obtenons une solution des sels suivants :



Cette solution évaporée sous vide laisse cristalliser un mélange intime des deux sels en même temps que l'excès d'hydrogéo-oxalate d'ammonium. Par décomposition en atmosphère d'hydrogène le résidu obtenu est un mélange intime des oxydes Ti_2O_3 , Ta_2O_5 .

2. 1. 1. 2. - Conditions de la carburation.

La décomposition des oxalates intimement mélangés est effectuée dans le four sous courant gazeux méthane-hydrogène, par chauffage lent de 20°C à 300°C (environ $100^\circ/\text{h}$). Puis la température est portée rapidement ($1/2$ h) à 1000°C pour éviter d'une part la cristallisation des oxydes et d'autre part l'apparition de l'un des deux carbures avant l'autre, ce qui nuirait à la formation de la solution solide. La durée de la carburation est de 16 h à 1000°C et les débits gazeux de 30 l/h pour l'hydrogène et de 1 l/h pour le méthane.

2. 1. 2. - Résultats obtenus.

2. 1. 2. 1. - Existence de la solution solide.

Le tableau XXX rassemble les différents essais effectués à 1000°C et les résultats de l'examen radiocristallographique des produits obtenus. Le diagramme DEBYE-SCHERRER d'un mélange de carbures de titane et de tantale préparés séparément est constitué de deux systèmes de raies homologues, preuves de l'existence de deux phases cristallines. Le cliché d'une solution solide présente un seul système de raies de distances interréticulaires intermédiaires entre celles des constituants de la solution solide. C'est ce que nous obtenons ici ; pour les essais 1 à 7 les raies de diffraction des rayons X se déplacent progressivement de celles de TiC à celles de TaC suivant la composition de la solution solide.

TABLEAU XXX.

Essais effectués	1	2	3	4	5	6	7
Composition { TaC % moléculaire { TiC %	10 90	25 75	33 67	50 50	67 33	75 25	90 10
Examen Radiocristallogra- phique.	Solu- tion solide	Solu- tion solide	Solu- tion solide	Solu- tion solide	Solu- tion solide	Solu- tion solide	Solu- tion solide

2. 1. 2. 2. - Caractéristiques de la solution.

Les raies de diffraction X des solutions solides 1 à 7 sont très larges et floues à l'instar de celles des carbures seuls préparés par la même méthode (chap. IV). Une solution solide des carbures TiC - TaC obtenue selon un des procédés industriels décrits plus haut présente au contraire des raies fines et étroites, indices d'un degré de cristallisation plus poussé. C'est ce qu'illustre la figure 31 : l'enregistrement (a) est celui du diagramme X de notre solution solide n° 4 ; l'enregistrement (b) est celui d'une solution solide de même composition atomique préparée par frittage sous vide à $1560^{\circ}\text{C} + 10^{\circ}\text{C}$ pendant deux heures à partir de carbures industriels TiC et TaC et de 5 % en poids de cobalt utilisé comme liant.

La surface des pics étant identique, la différence de cristallinité apparaît nettement.

Si nous portons notre solution solide à plus haute température sous vide, nous observons une cristallisation progressive qui se caractérise par une finesse de plus en plus grande des raies du cliché de diffraction X et par conséquent par des pics de plus en plus hauts et de plus en plus étroits de l'enregistrement spectrophotométrique de ces clichés.

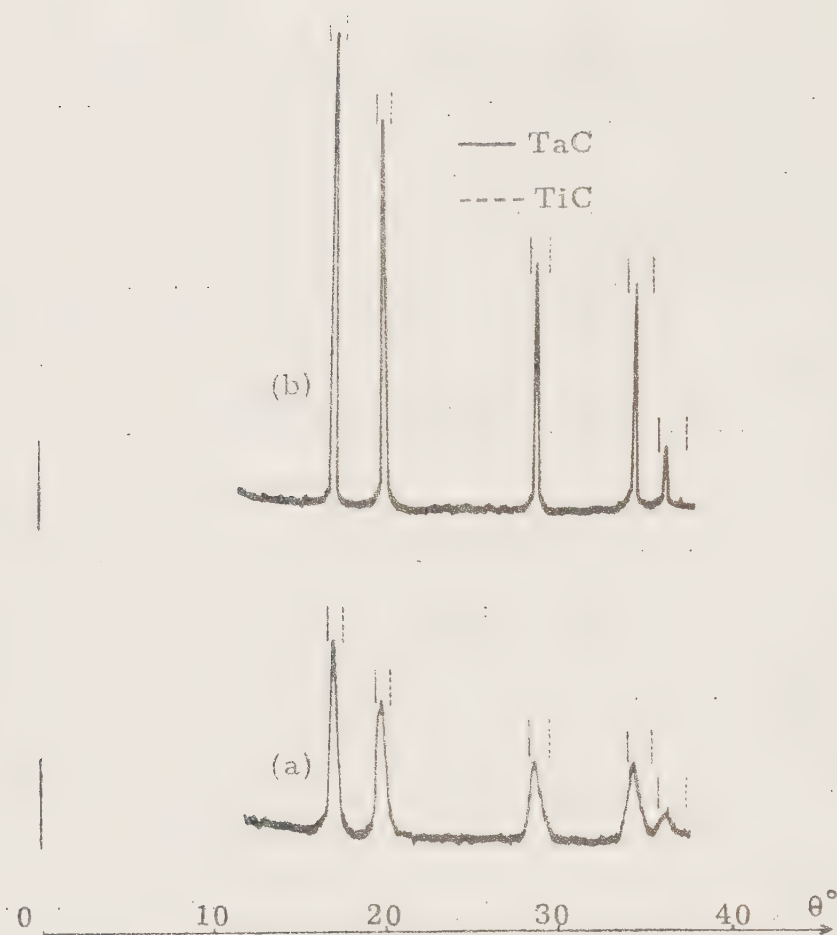


Figure 31.

Les enregistrements de la figure 32 permettent de suivre la cristallisation d'une même solution solide TiC - TaC .

Il s'agit de l'échantillon n° 4 (tableau XXX) qui a été porté pendant deux heures sous vide à 1250°C et 1560°C.

Etude de la réactivité.

La finesse de grain de nos solutions solides permettait de prévoir une réaction facile avec l'oxygène.

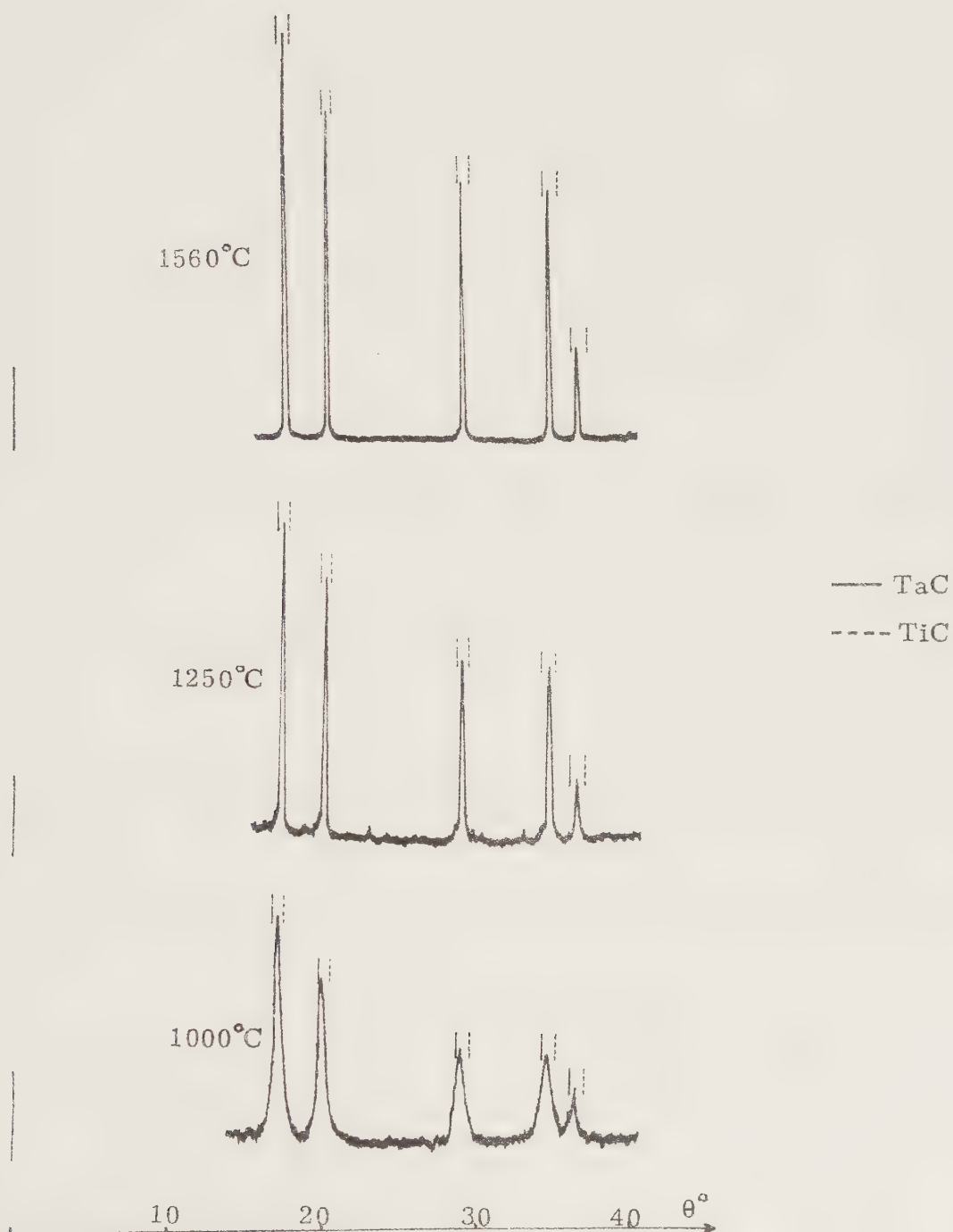


Figure 32.

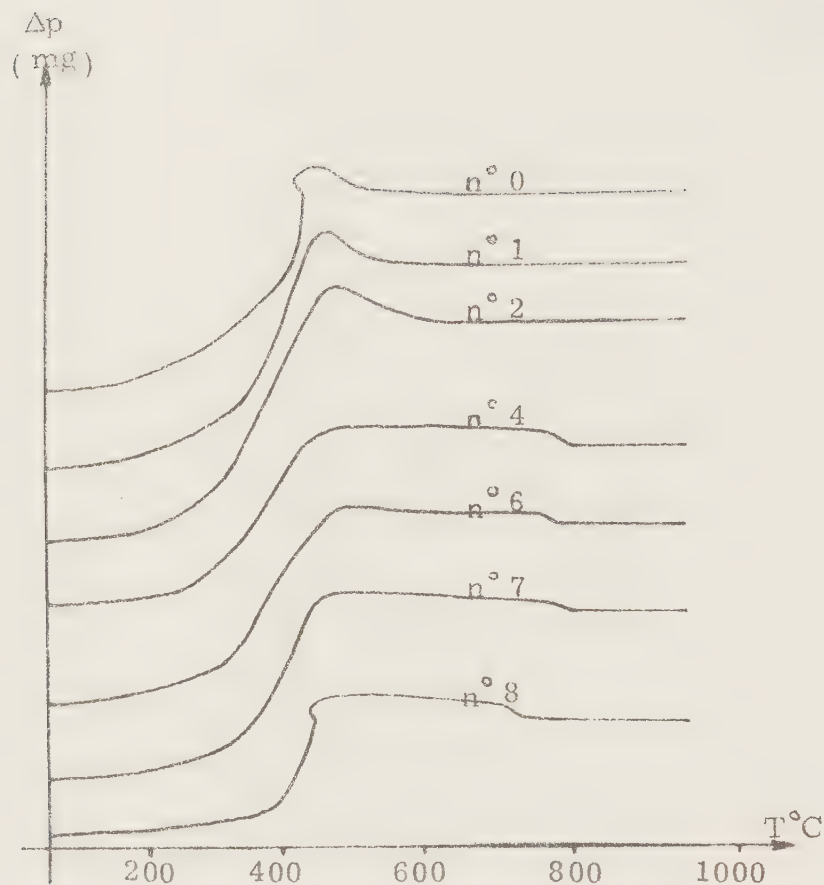


Figure 33.

Effectivement, l'étude thermogravimétrique montre que les solutions solides des essais 1 à 7 brûlent dans l'oxygène à partir de 300°C.

Sur la figure 33, nous avons rassemblé :

- la courbe d'oxydation dans l'oxygène du carbure TiC seul (n° 0),
- la courbe d'oxydation " " " " TaC " (n° 8),
- les courbes d'oxydation dans l'oxygène des solutions solides correspondant aux essais 1, 2, 4, 6 et 7 du tableau XXX.

Les solutions solides à composition dominante en TiC se comportent dans l'oxygène comme le carbure TiC seul, c'est-à-dire que le carbone déposé au moment de la combustion brûle à partir de 450°C, tandis que les solutions solides à composition dominante en TaC se comportent comme TaC avec une petite différence cependant : le carbone déposé au cours de la combustion commence à brûler à 750°C au lieu de 660°C dans le cas du tantale seul.

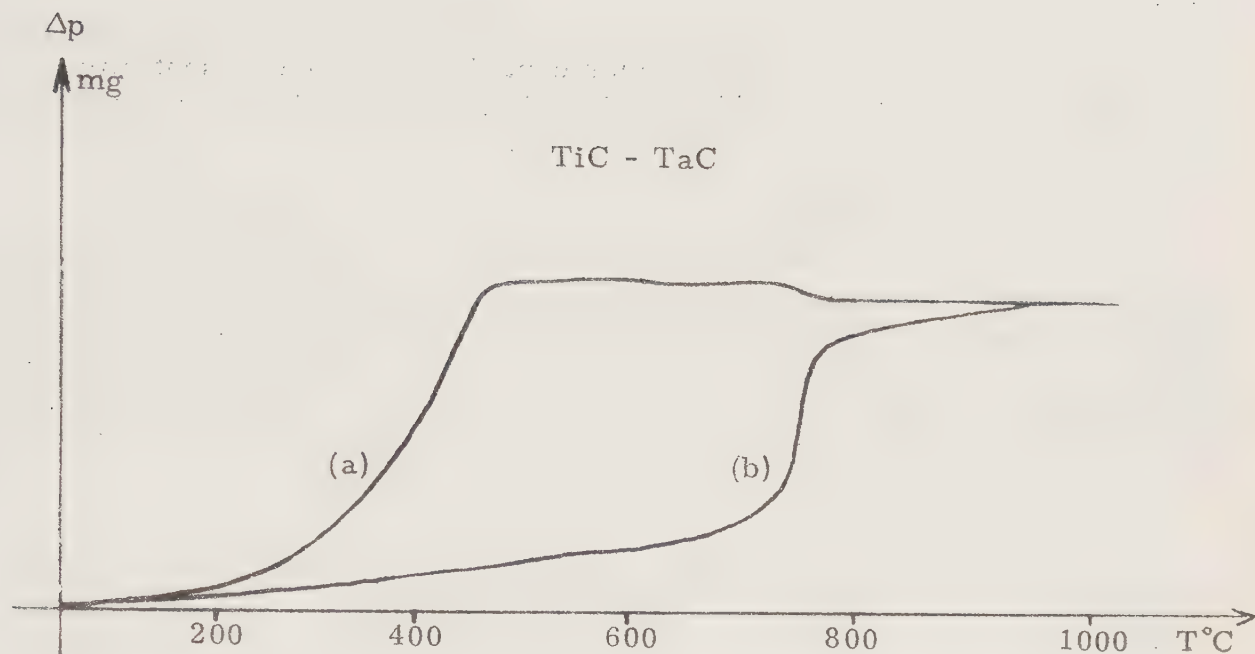


Figure 34.

La comparaison de la courbe de combustion à la thermobalance de notre solution solide (a) avec celle de la solution solide (b) préparée selon le procédé 1.2.6. permet de juger la grande différence d'oxydabilité des deux produits (fig. 34).

Le tableau XXXI donne les températures de début et de fin de combustion des solutions solides (a) et (b).

TABLeAU XXXI.

	Température de début de combustion (°C)	Température de fin de combustion (°C)
Notre solution solide TiC - TaC	270	460
Solution solide TiC - TaC préparée par frittage	670	770

2.2. - Système TiC - V C.

Les carbures cubiques à faces centrées TiC et V C sont miscibles en toutes proportions à l'état solide (78), leurs mailles respectives, 4,32 Å et 4,16 Å ne différant que de 3,6 %.

2.2.1. - Conditions de travail.

Afin de nous placer dans les conditions les plus favorables pour réaliser une solution solide de carbures à basse température, nous avons soumis à l'action de notre mélange carburant, une solution solide des oxydes $Ti_2C_3 - V_2O_3$. Cette dernière avait été obtenue par pyrolyse, en atmosphère réductrice, d'un complexe mixte résultant de la syncrystallisation d'une solution d'oxalato-titanate IV d'ammonium $(NH_4)_2[TiO(C_2O_4)_2]$ et d'oxalato-vanadate IV d'ammonium $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2]$.

La composition du mélange carburant et le programme de chauffage adoptés furent très sensiblement les mêmes que ceux décrits au paragraphe 2.1.1.2.

2.2.2. - Résultats.

Comme en témoignent les indications du tableau XXXII où se trouvent rassemblés les principaux résultats des examens cristallographiques effectués sur les produits de carburation, les solutions solides de carbures TiC - V C ne se forment à 1000°C que pour des mélanges suffisamment riches en titane ; au delà de 33 % environ en mole de V C ce sont les carbures juxtaposés que décèlent nos diagrammes X.

TABLEAU XXXII.

Essais	1	2	3	4	5	6
Composition { moléculaire {						
TiC %	75	67	50	33	25	10
VC %	25	33	50	67	75	90
Examen radio- cristallographique	Solution solide	Solution solide	TiC + V C	TiC + V C	TiC + V C	TiC + V C

Cette observation est d'autant plus surprenante que ce système étant le seul parmi ceux que nous avons étudiés qui offre la possibilité de soumettre à la carburation un sesquioxyde mixte $Ti_2O_3 - V_2O_3$, on pouvait s'attendre à ce que, pour toutes les compositions, la solution solide de carbures se forme assez facilement.

Nous signalerons en outre que si, pour des compositions correspondant aux essais 1 et 2 du tableau XXXII, nous soumettons à la carburation, non plus la solution solide $Ti_2O_3 - V_2O_3$ mais le mélange intime de ces deux oxydes obtenus par pyrolyse, en atmosphère réductrice, des deux complexes oxaliques mélangés et non syncristallisés, on n'observe plus la formation des solutions solides $TiC - VC$ mais les carbures individuels (deux systèmes de raies nettement séparées sur les diagrammes X).

Dans le domaine de composition où nous obtenons la solution solide $TiC - VC$ à $1000^{\circ}C$, celle-ci est caractérisée par des clichés X aux raies très larges ; nous en donnons un exemple sur la figure 35 où l'enregistrement spectrophotométrique (a) se rapporte au cliché de la solution solide $TiC - VC$ N°2 du tableau XXXII. Comparativement, nous avons reproduit (courbe b) l'enregistrement d'un cliché obtenu avec une solution solide des carbures industriels TiC et VC ; nous l'avons préparée en portant sous vide, à $1560^{\circ}C$ pendant deux heures, une pastille comprimée constituée d'un mélange intime des carbures industriels TiC et VC et de 5 % de cobalt.

La finesse de grain de notre solution solide, déjà nettement mise en évidence par la largeur des raies du diagramme X est confirmée par l'étude de l'oxydation. La figure 36 et le tableau XXXIII montrent que notre solution solide (a) brûle à température notablement plus basse que la solution solide (b) obtenue par frittage en présence de liant.

TABEAU XXXIII.

	Température de début de combustion (°C)	Température de fin de combustion (°C)
Notre solution solide $TiC - VC$	330	480
Solution solide $TiC-VC$ préparée par frittage	570	800

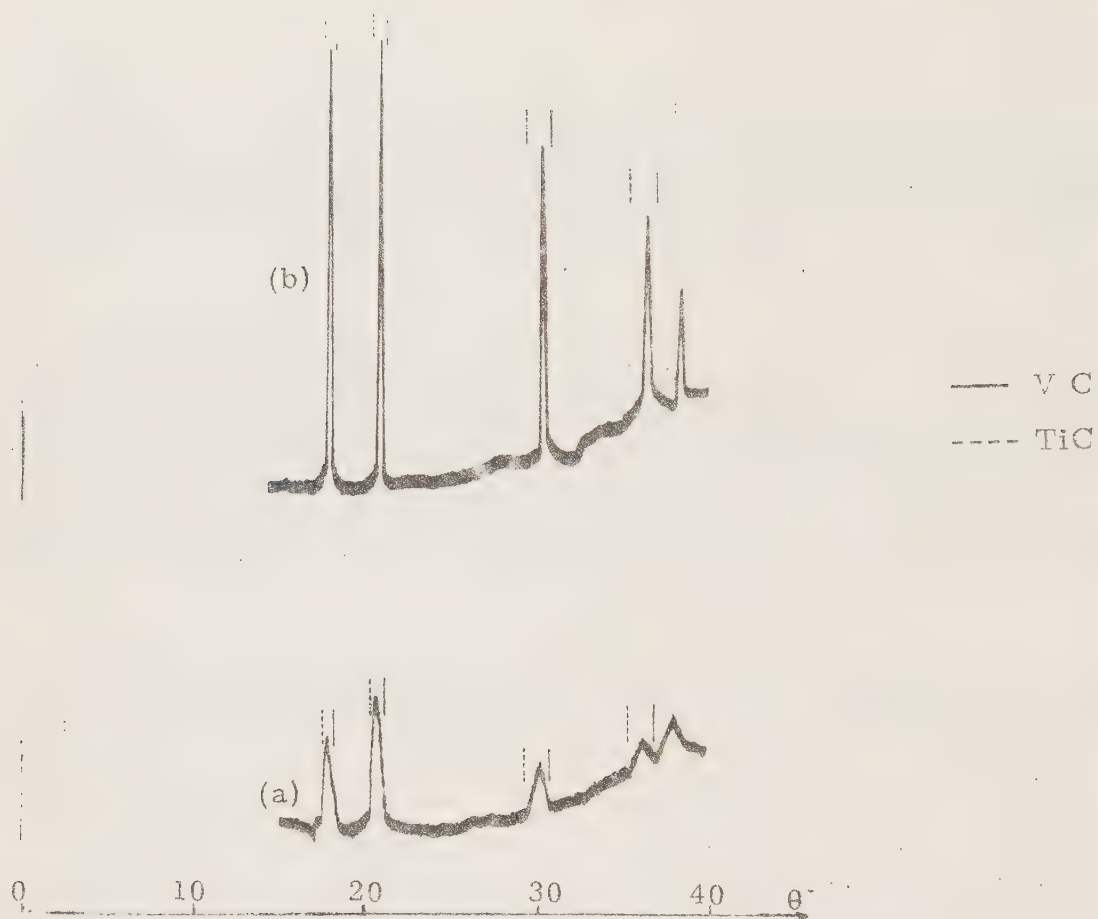


Figure 35.

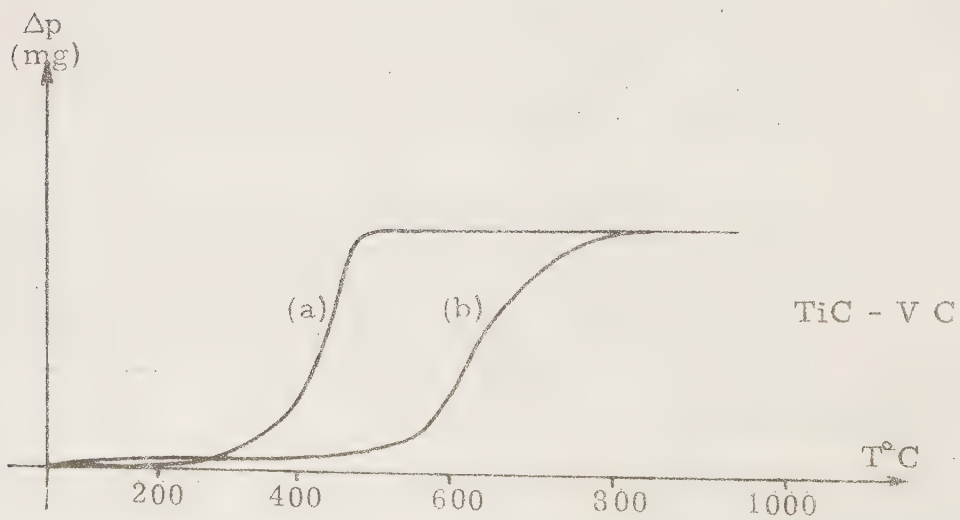


Figure 36.

Influence de la température.

Bien que notre dessein ait toujours été, au cours du présent travail, de préparer des carbures à grain fin, des phases réactives, ce qui pratiquement nous interdisait de mettre en jeu des températures supérieures à 1000°C, nous avons jugé cependant intéressant d'examiner, pour les solutions solides se formant mal ou incomplètement à basse température, comment pouvaient évoluer les phases entre 1000°C et 1600°C, c'est-à-dire en rejoignant progressivement le domaine de température où l'on a l'habitude de les préparer.

Dans le cas des mélanges pulvérulents TiC - V C obtenus par carburation à 1000°C, nous avons fait subir aux échantillons 1 à 6 (tableau XXXII) un premier chauffage sous vide (10^{-4} mm Hg) à 1290°C pendant 2 heures, puis un second chauffage sous le même vide à 1560°C pendant 2 heures. L'examen aux rayons X des poudres ainsi obtenues (tableau XXXIV) montre que d'une part les raies de diffraction deviennent de plus en plus fines au fur et à mesure que le grain augmente avec l'élévation de température, ce qui était attendu, mais surtout le domaine de la solution solide homogène s'étend vers les plus fortes teneurs en vanadium et, pour les échantillons qui ont été portés à 1560°C, la solubilisation est complète pour toutes compositions.

TABLEAU XXXIV.

Essais	1 (VC 25 %)	2 (VC 33 %)	3 (VC 50 %)	4 (VC 67 %)	5 (VC 75 %)	6 (VC 90 %)
1000°C	S. S.	S. S.	TiC+VC	TiC+VC	TiC+VC	TiC+VC
1290°C+10°C	S. S.	S. S.	S. S.+TiC + VC	TiC+VC	TiC+VC	TiC+VC
1560°C+10°C	S. S.	S. S.	S. S.	S. S.	S. S.	S. S.

2, 3. - Système TaC - V C .

En raison de la similitude de leurs mailles cubiques (4,455 Å pour TaC et 4,16 Å pour V C) les deux carbures forment une série continue de cristaux mixtes (78).

2.3.1. - Conditions de travail.

Nous inspirant des méthodes qui s'étaient révélées avantageuses pour préparer les solutions solides examinées précédemment, nous avons soumis à la carburation le mélange intime des oxydes Ta_2O_5 et V_2O_3 , obtenu en pyrolysant, en atmosphère réductrice, le résidu d'évaporation sous vide d'une solution d'oxalato-vanadate IV d'ammonium et d'oxalato-tantalate V d'ammonium. La composition du mélange carburant et le programme de chauffage adoptés étaient très sensiblement les mêmes que ceux décrits au paragraphe 2.1.1.2.

2.3.2. - Résultats.

Les résultats des examens cristallographiques effectués sur les produits de carburation aux diverses compositions essayées sont indiqués dans le tableau XXXV.

TABLEAU XXXV.

Essais	1	2	3	4	5	6	
Composition moléculaire {	TaC %	10	25	33	50	67	75
	VC %	90	75	67	50	33	25
Examen radiocristallographique	S. S.	S. S.	S. S.	S. S.	S. S.	S. S.	
	+ VC	+ VC	+ VC + TaC	+ VC + TaC	+ VC + TaC	+ VC + TaC	

On y remarque que la solution solide s'est formée dans tous les cas mais jamais à l'état de pureté : pour de fortes teneurs en vanadium (essais 1 et 2), elle est accompagnée d'un excès de VC et, dans les autres cas, elle est souillée des deux carbures VC et TaC.

Non seulement les résultats de la carburation à $1000^{\circ}C$ font apparaître des différences notables entre les deux systèmes TiC - VC et TaC - VC mais nous avons également été surpris de constater qu'un chauffage sous vide à plus haute température qui favorisait la solubilité mutuelle TiC - VC jusqu'à la rendre complète au delà de $1500^{\circ}C$, n'avait presque plus d'effet dans le système TaC - VC. Les échantillons 1 à 6 (tableau XXXV) portés pendant deux heures sous vide à $1290^{\circ}C$ n'accusent pas de variation décelable des proportions de solution solide et de

carbures. A 1560°C la solution solide semble avoir été sensiblement augmentée, mais les carbures en excès sont toujours présents.

Bien que nos solutions solides TaC - VC n'aient pu être obtenues exemptes de carbures simples, elles n'en demeurent pas moins, du fait de leur basse température de formation, des solides à grain très fin comme en attestent les largeurs des raies de leurs diagrammes DEBYE-SCHERRER. Cette finesse de grain sera concrétisée par l'enregistrement spectrophotométrique (a) se rapportant au cliché de la solution solide N°5 (tableau XXXV), reproduit figure 37. On y remarque nettement, à côté de la solution solide, en quantité prépondérante, les pics correspondant aux carbures simples, mais il s'agit dans tous les cas de raies larges et floues. A titre de comparaison, nous avons représenté, sur la même figure, l'enregistrement (b) d'une solution solide TaC - VC de même composition que l'échantillon N°5, mais obtenu par nous en frittant sous vide à 1560°C pendant deux heures un mélange de TaC et de VC industriels avec 5 % de cobalt.

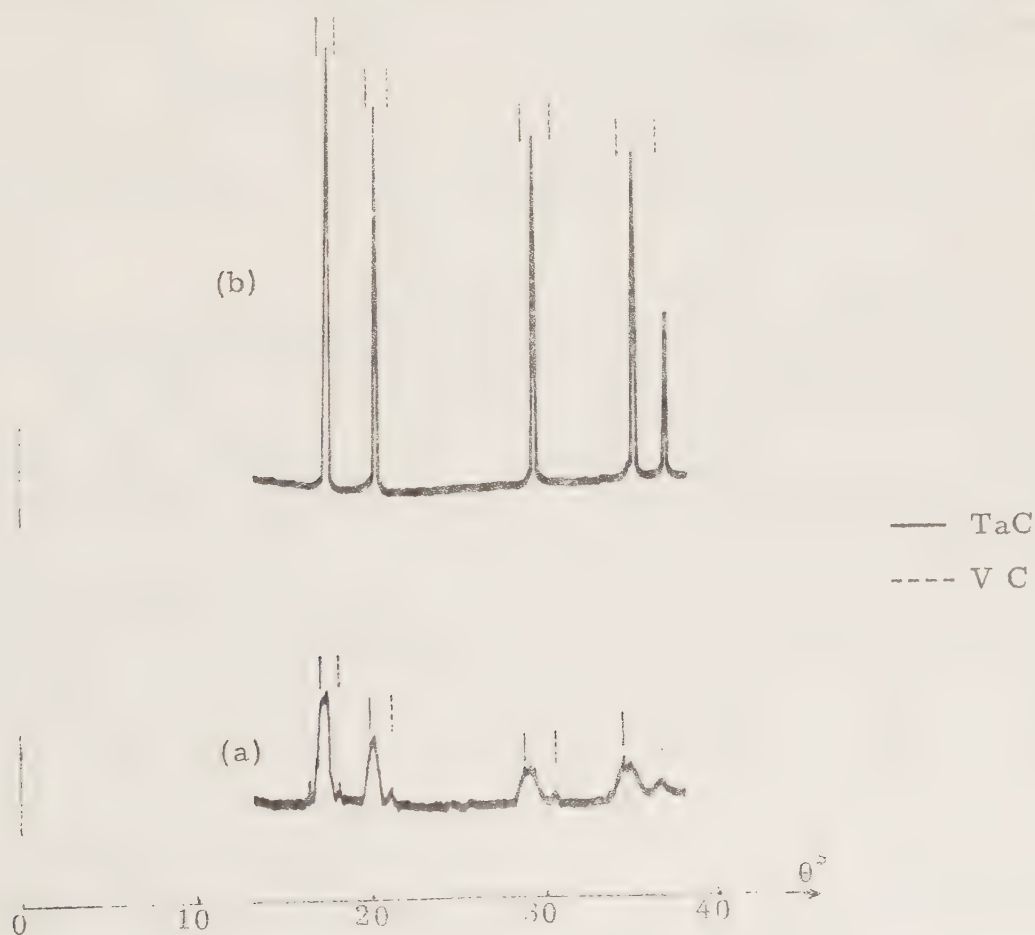


Figure 37.

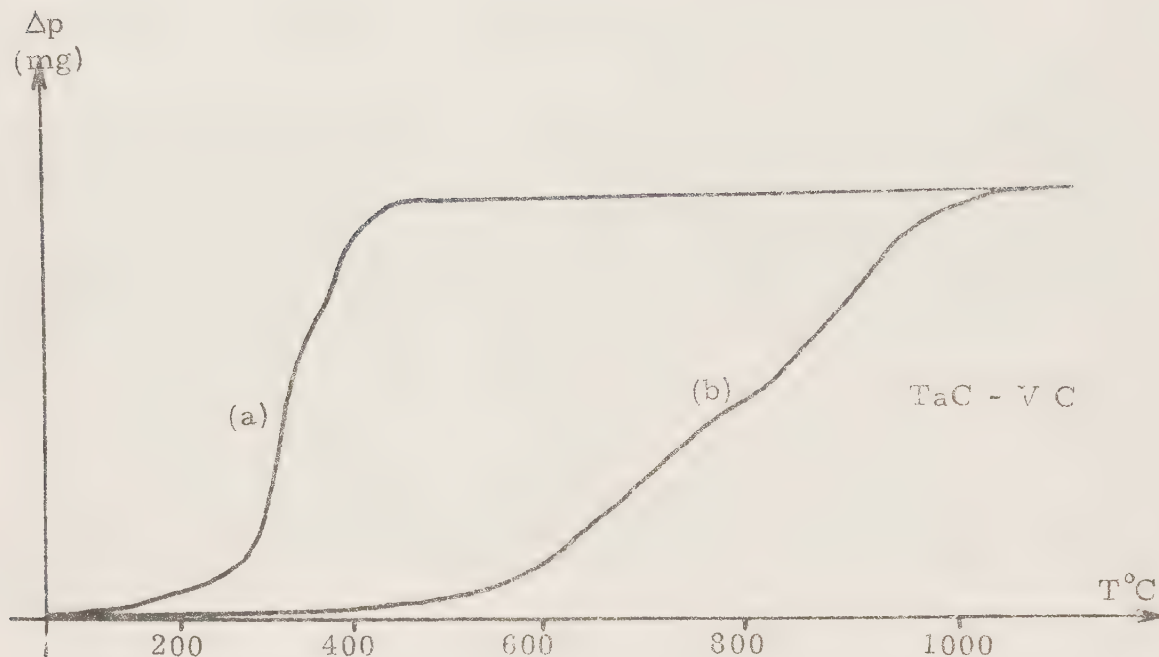


Figure 38.

Les raies très étroites et intenses correspondant à l'enregistrement (b) témoignent d'un état de cristallisation bien plus parfait pour cette solution solide obtenue suivant les voies classiques.

Nous retrouverons enfin la preuve de la très grande différence de réactivité entre les solutions (a) et (b) en reproduisant (fig. 38) les courbes d'oxydation, dans l'air, obtenues à la thermobalance.

Nos solutions solides commencent à brûler bien plus tôt et bien plus rapidement que celles qu'on obtient par les voies habituelles.

2.4. - Systèmes TiC - NbC et NbC - VC.

2.4.1. - Conditions de travail.

La différence de maille entre le carbure de niobium ($4,461 \text{ \AA}$) et les carbures de titane et de vanadium est respectivement de 3,1 % et 6,7 %, rien ne s'oppose donc à ce que le carbure de niobium ne soit entièrement miscible aux deux carbures cités (78). Pour essayer de former ces solutions solides à 1000°C , nous avons utilisé d'une part un mélange intime d'oxalato-titanate IV d'ammonium et d'oxalato-niobate V d'ammonium : $(\text{NH}_4)_3 [\text{NbO} (\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ et d'autre part, un mélange intime d'oxalato-vanadate IV d'ammonium et d'oxalato-niobate V d'ammonium.

Par décomposition en atmosphère réductrice nous obtenons, à partir de 900°C , les couples d'oxydes $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{NbO}_2$ et $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{NbO}_2$. La même méthode de carburation qu'au paragraphe 2.1.1.2. a été employée et dans aucun des cas nous n'avons obtenu de solutions solides à 1000°C .

2.4.2. - Résultats.

Les résultats des essais effectués et de l'effet de la température sur les échantillons obtenus à 1000°C sont rapportés dans les tableaux XXXVI et XXXVII.

TABLEAU XXXVI.

Essais	1	2	3	4	5
Composition moléculaire { NbC % TiC %	10 90	30 70	50 50	70 30	90 10
Examen radiocristallographique des carbures obtenus à 1000°C	TiC + NbC	TiC + NbC	TiC + NbC	TiC + NbC	TiC + NbC
Examen radiocristallographique des échantillons portés à $1290^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$	S. S. + TiC	S. S. + TiC + NbC	S. S. + TiC + NbC	S. S. + TiC + NbC	TiC + NbC
Examen radiocristallographique des échantillons portés à $1560^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$	S. S.	S. S.	S. S.	S. S. + TiC + NbC	TiC + NbC

La solution solide $\text{TiC} - \text{NbC}$ commence à se former à $1290^\circ\text{C} + 10^\circ\text{C}$ pour les échantillons 1 à 4 (NbC 0 à 70 %) et elle est complète à $1560^\circ\text{C} + 10^\circ\text{C}$ pour une composition moléculaire en NbC de 0 à 50 %.

TABLEAU XXXVII.

ESSAIS	1	2	3	4	5
Composition { NbC % moléculaire { VC %	25 75	33 67	50 50	67 33	75 25
Examen radiocristallographique des carbures obtenus à 1000°C	NbC + VC	NbC + VC	NbC + VC	NbC + VC	NbC + VC
Examen radiocristallographique des échantillons portés à $1290^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$	NbC + VC	Solution solide de VC dans NbC + solution solide de NbC dans VC		S. S. + NbC + VC	S. S. + NbC + VC
Examen radiocristallographique des échantillons portés à $1560^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$	S. S.	S. S.	S. S.	S. S.	S. S.

En portant à $1290^\circ\text{C} + 10^\circ\text{C}$ sous vide les échantillons obtenus à 1000°C et qui contiennent les deux carbures en présence sans qu'ils forment une solution solide, nous observons que l'échantillon 1 dans lequel la proportion de NbC est de 25 % ne subit aucune modification. Pour les essais 2 et 3 (NbC 33 % à 50 %) les raies de diffraction X représentatives

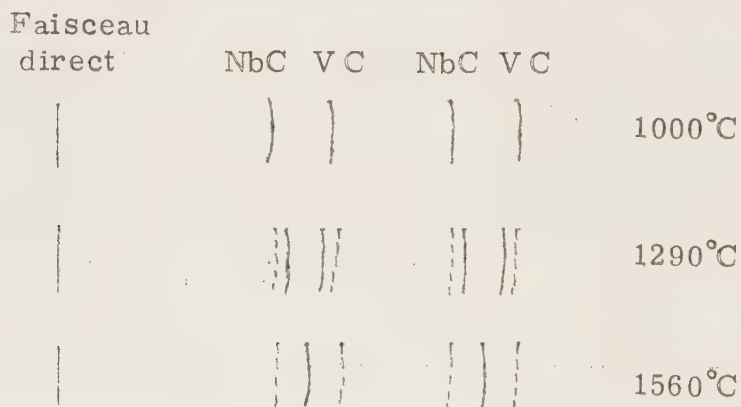


Figure 39.

de deux carbures se sont déplacées et rapprochées de la façon indiquée sur la figure 39. Cela signifie que le carbure de vanadium a dissous un peu de carbure de niobium et réciproquement. On assiste à la formation de deux

solutions solides, l'une riche en V C, l'autre riche en NbC ; à $1560^{\circ}\text{C} + 10^{\circ}\text{C}$ la solution solide est entièrement formée et nous n'observons plus qu'un seul système de raies intermédiaires entre les raies de V C et celles de NbC. La solution solide apparaît à 1290°C dans les échantillons contenant plus de 50 % de NbC et elle est totale à 1560°C .

3. - CONCLUSIONS.

Les résultats exposés dans le présent chapitre font ressortir un certain nombre de points qu'il nous semble utile de résumer.

- Tout d'abord, nous avons démontré qu'il est possible de fabriquer, grâce à notre méthode de carburation, certaines solutions solides de carbures cubiques à des températures relativement basses (de l'ordre de 1000°C dans les cas les plus favorables). Nous y sommes parvenue en carburant, par un mélange gazeux (méthane-hydrogène), des oxydes mixtes ou des mélanges intimes d'oxydes aussi réactifs que possible, ce qui permet de former dans certains cas la solution solide au moment même où s'effectue la carburation et, lorsque ceci n'est pas réalisé parfaitement, d'obtenir directement un mélange intime de carbures fins qui se solubilisent mutuellement assez facilement lorsqu'on élève ultérieurement la température.

- Comme on pouvait s'y attendre, les solutions solides de carbures préparées à basse température sont beaucoup plus réactives et à grain beaucoup plus fin que celles qu'on obtient par les techniques habituelles mettant généralement en jeu des frittages à haute température.

- Bien que les systèmes binaires que nous avons choisis pour illustrer notre technique soient tous constitués de carbures ayant des mailles de dimensions très voisines et de ce fait entièrement miscibles à l'état solide, nous n'avons pas observé des résultats uniformes ; la formation de carbures mixtes apparaît au contraire, comme un cas d'espèce pour chacun des systèmes. Rappelons, en effet, que : 1°/ pour le couple TiC-TaC la solution solide se forme à 1000°C pour toutes les compositions et à partir d'un mélange intime d'oxydes (Ti_2O_3 et Ta_2O_5); 2°/ pour le couple TiC-V C il n'a pas été possible de former, à 1000°C , de solution solide pour des teneurs en vanadium supérieures à 33 mole % bien que, dans ce cas, on ait soumis à la carburation des solutions solides d'oxydes $\text{Ti}_2\text{C}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$.

On peut cependant arriver à des cristaux mixtes de carbures pour toutes les compositions lorsqu'on élève la température jusqu'à 1500°C .

3°/ pour le couple $\text{TaC} - \text{V C}$, la carburation du mélange intime des oxydes V_2O_3 et Ta_2O_5 conduit, quelle que soit la composition, à des solutions solides mélangées de carbures simples sans qu'il soit possible d'homogénéiser le mélange par élévation (jusqu'à 1600°C) de la température.

4°/ pour les couples $\text{TiC} - \text{NbC}$ et $\text{NbC} - \text{V C}$ enfin, les solutions solides n'apparaissent que vers 1300°C et deviennent complètes à 1600°C .

- Il est bien évident que l'incursion que nous avons faite dans le domaine des solutions solides de carbures ne saurait épuiser le sujet. Nous n'avons pas fait état de la possibilité d'obtenir par notre méthode des solutions solides ternaires ou quaternaires de carbures, non plus que d'essais permettant de faire entrer, dans une solution solide cubique, de petites quantités de phases non cubiques (telles que Mo_2C , W C , par exemple).

Ce que nous avons voulu surtout mettre en évidence, indépendamment des propriétés spéciales de ces carbures mixtes lorsqu'ils sont obtenus à basse température, c'est que, dans aucun de nos essais, il n'a été nécessaire de comprimer les poudres en présence de liant pour faciliter la mise en solution par diffusion des phases. Même lorsque nous sommes amenée à parfaire la solubilisation par un chauffage sous vide à 1600°C , c'est-à-dire dans un domaine de température analogue à celui qu'utilisent les méthodes classiques, nous n'avons pas besoin d'établir un contact intime entre les grains de carbure, par compression de la poudre, puisque chaque particule de cette dernière comporte déjà un mélange, prêt à réagir, de très fins cristaux de carbures.

CONCLUSIONS GENERALES.

Chacun des chapitres du précédent exposé se présente obligatoirement comme une énumération de faits, de calculs ou de résultats qui ne laisse pas toujours apparaître ce que nous pouvons considérer comme essentiel. Notre propos consistera donc, dans les quelques pages suivantes, à souligner les conclusions d'ordre théorique et pratique qui se dégagent de notre étude.

Il est d'abord manifeste, comme le rappelle notre premier chapitre, que les procédés courants d'obtention des carbures métalliques, simples ou mixtes, mettent en œuvre des températures élevées, notablement supérieures à 1000°C . Les phases obtenues peuvent être impures (cas des carbures obtenus en milieu fondu au four électrique), mais dans tous les cas sont toujours constituées de cristaux relativement gros. Si cet état physique ne présente que des avantages pour les études de structure, beaucoup d'applications, par contre, recherchent des phases à grain fin, et même, dans certains cas douées d'une faible organisation cristalline.

Ne pouvant espérer obtenir de telles phases qu'à basse température, où les réactions deviennent lentes, nous devons essayer de regagner par la réactivité de nos matières premières, ce que nous perdions par abaissement de la température.

Il était alors évident qu'un agent de carburation gazeux serait plus indiqué que le carbone solide. Parmi les hydrocarbures qui viennent immédiatement à l'esprit, le méthane était à coup sûr le plus intéressant. D'abord, c'est le plus courant et le moins cher des hydrocarbures à l'heure actuelle et cet aspect économique revêt toute son importance si nous considérons qu'un procédé étudié au laboratoire est d'autant plus attrayant qu'il est susceptible d'être transposé à l'échelle industrielle. En outre, la molécule de méthane présente une meilleure stabilité thermique que celles des autres hydrocarbures gazeux ou liquides courants : il est donc plus facile d'en limiter la dissociation qui perturbe les réactions de carburation. Quant à la réactivité de la phase à carburer, elle intervient plus ou moins suivant les cas : quelques

oxydes préparés sans précaution spéciale (telles que Ta_2O_5 , Nb_2O_5) se carburent avec une vitesse suffisante ; dans certains cas cependant la carburation n'a lieu qu'avec une forme particulière d'oxyde (par exemple Ti_2O_3 résultant de la décomposition d'un complexe oxalique en atmosphère réductrice). La réactivité des phases oxydées devient surtout cruciale lorsqu'il s'agit de former directement, à des températures ne dépassant pas $1000^\circ C$, les solutions solides de carbures. C'est alors que les techniques de décomposition des complexes mixtes préconisées par J. PÂRIS (82) nous ont rendu les plus grands services.

Enfin, notre méthode permet d'obtenir des produits purs, d'une part parce que les réactifs engagés le sont, d'autre part du fait qu'on n'obtient jamais qu'un seul des carbures possibles pour un élément donné.

Quant aux teneurs en oxygène ou en carbone non combiné, elles peuvent être amenées à des valeurs très faibles si on prolonge suffisamment le temps de carburation, si on améliore le contact gaz-solide et si on dilue le méthane par suffisamment d'hydrogène.

Les raisonnements et les calculs classiques de la thermodynamique chimique permettent de prévoir les conditions des réactions de carburation par le méthane. Nous avons, dans le deuxième chapitre, déterminé en particulier les températures auxquelles le taux de carburation devient appréciable. Lorsque les données de la littérature sont trop imprécises, cette prévision n'a évidemment pas beaucoup de signification ; dans la majorité des cas examinés cependant, nous disposions de valeurs d'énergie libre suffisamment exactes pour que les résultats de nos calculs puissent être pris en considération : or, l'expérience a, dans l'ensemble, parfaitement confirmé ces prévisions. Qualitativement d'abord, en ce sens que, dans nos conditions de travail, toutes les réactions thermodynamiquement possibles furent effectivement réalisées, et qu'inversement, la carburation du zirconium et de l'uranium par exemple, contraire à la thermodynamique, a bien abouti à des résultats négatifs. Quantitativement la prévision thermodynamique fut également très bonne puisqu'il n'y eut jamais beaucoup de différence entre la température du début de réaction prévue et observée ; autrement dit le décalage provenant du facteur cinétique était généralement faible.

Notre troisième chapitre expose le principe des méthodes expérimentales que nous avons utilisées. Elles ont le mérite d'être très simples bien qu'on puisse être tenté de leur faire grief d'être peu originales. En fait elles se sont révélées amplement suffisantes pour le but que nous nous étions fixé. Nous avons cependant conscience que le dispositif de la nacelle en tube horizontal pour effectuer une réaction gaz-solide est bien loin d'être une bonne solution. Nous nous en sommes contentée parce que nous n'avions besoin que de très petites quantités de produits pour les différents tests auxquels ils étaient soumis. Les temps de réaction qui nous étaient ainsi imposés par ce dispositif imparfait sont notablement supérieurs à ceux qui seraient observés dans le cas, par exemple, d'une poudre traversée par le gaz. Il est hors de doute que la technique du lit fluide, en particulier, appliquée à nos réactions de carburation conduira très rapidement à des réactions complètes et par conséquent à des produits plus purs. Nous n'avons cependant pas jugé opportun de mettre en œuvre, pour chacun de nos essais, les quantités importantes de matière que nécessite la fluidisation.

L'ensemble de nos résultats fait l'objet des deux derniers chapitres qui traitent à la fois de l'obtention et des propriétés des carbures simples (Chap. IV) et des carbures mixtes (Chap. V). Quelques publications antérieures avaient déjà fait état de la carburation par le méthane pur ou dilué ; entre autres un brevet assez récent (79) signalait la préparation des carbures de molybdène, tungstène et chrome par une voie très analogue à la nôtre. En ce qui concerne les carbures simples, l'apport de notre travail a donc consisté à développer une méthode déjà connue dans son principe, à en discuter les modalités et les limites d'application. Son extension par contre à la préparation de solutions solides de carbures n'avait pas été soupçonnée ; les résultats absolument inattendus que nous avons obtenus dans ce domaine méritent d'être soulignés. Il ne saurait en effet échapper à l'utilisateur de carbures mixtes que certains de ceux-ci (carbures de titane et tantale par exemple) peuvent être obtenus à 1000°C et que, dans tous nos essais, nous pouvions réaliser des solutions solides directement à l'état pulvérulent, sans frittage et sans liant.

Quant aux propriétés des phases simples et mixtes que nous avons examinées, elles se sont révélées absolument conformes à celles que nous avions souhaitées lorsque nous avons entrepris nos recherches. Ayant choisi des températures de carburation aussi basses que le permettait la thermodynamique, dans le but d'amener le grain des produits à des dimensions submicroniques et de réaliser peut-être même des phases amorphes, nous avons effectivement pu vérifier, par analyse radio-cristallographique, que ce résultat était obtenu, relativement bien pour les carbures simples et encore mieux pour leurs solutions solides.

Le grain fin confère à ces carbures des propriétés nouvelles qu'il nous a été relativement aisé de mettre en évidence. Plus faciles à réduire en poudre fine par broyage que les carbures usuels, nos produits avaient, à la différence de ces derniers, une surface mesurable. Ils étaient doués naturellement aussi d'une réactivité importante et c'est bien par un examen comparatif des courbes thermogravimétriques d'oxydation que nous avons pu mettre en évidence de la façon la plus démonstrative la différence notable existant entre nos carbures et ceux qu'on fabrique par les procédés usuels.

Les principales applications des carbures simples et mixtes, on le sait, exigent des poudres fines, qu'il s'agisse de la fabrication d'objets frittés, de "cermets", d'élaboration de pièces à dureté superficielle élevée etc... Pour obtenir des produits à grain fin, certains auteurs n'ont pas hésité à préconiser des techniques dont la mise en œuvre industrielle est loin d'être attrayante (23). Le procédé que nous avons décrit et expérimenté largement au cours de notre étude est certes de réalisation simple même à l'échelle industrielle et il ne fait appel qu'à des matières premières très accessibles. S'il peut tel quel, perfectionné ou développé, rendre plus facile la mise en œuvre des carbures métalliques, notre travail n'aura pas été inutile.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) AGTE, C., ALTERTHUM, H., Z. Techn. Physik 1930, 11, 182.
- (2) AGTE, C., MOERS, K., Z. anorg. allg. Chem., 1931, 198, 233.
- (3) ALCOCK, C., GRIEVERSON, P., Symposium on the thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna, Austria, 1962, 21-25 Mai, SM-26/6.
- (4) ANDRIEUX, J. L., Thèse Paris 1929 ; C.R. Acad. Sci. 1927, 184, 91.
Les hautes températures et leurs utilisations en chimie de
LEBEAU, P. Ed. Masson, Paris, Vol. 1, p. 375.
Rev. Met. 1948, 45, 49-59.
J. Four Elect. 1948, 57, n° 3, 54.
- (5) ANDRIEUX, J. L., WEISS, G., C.R. Acad. Sci. 1944, 219, 550-2.
Bull. Soc. Chim. 1948, 15, 598-601.
- (6) ARRINGTON, C. E., RICE, A. C., U. S. Bur. Mines Rept. Investigation 1939, n° 3441.
- (7) AUSTIN, A. E., B M I 1370, U. C. 25 (Metallurgy and Ceramics T I D 4500, 14° ed., p. 4, Août 1959)
- (7 bis) AZAROFF, L. V., BUERGER, M. J., The Powder method in X-ray crystallography McGraw-Hill Book Company Inc. New York 1958, p. 255-8.
- (8) BELJAKOVA, E., KOMAR, A., MIKHAILOV, V., Metallurg. 1939, 14, n° 4-5, 23-5.
- (9) BOERICKE, F. S., U. S. Bur. Mines Mar. Rept. Invest. 1944, R. I. 3747.
- (10) BRAUER, G., RENNER, H., WERNET, J., Z. anorg. allg. Chem. 1954, 277, 249.
- (11) BROWNLEE, L. D., GEACH, G. A., RAINE, T., Iron Steel Inst. Spec. Rep. (London), 1947, n° 38, 73.
- (12) BROWNLEE, L. D., GEACH, G. A., RAINE, T., Iron Steel Inst. Spec. Rep. (London), 1947, n° 38, 79.
- (13) BROWNING, L. C., EMMETT, P. H. J. amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4773-4.
- (14) BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., J. amer. Chem. Soc. 1938, 60, 309-319.
- (15) CAMPBELL, I. E., POWELL, C. F., NOWICKI, D. H., GONSER, B. W., J. electrochem. Soc. 1949, 96, 318-33.
- (16) CARBONE LORRAINE, Brevet français 1945, n° 898428.
- (17) CHARLOT, G., "Les méthodes de la Chimie analytique", Analyse quantitative minérale, 4° ed. Masson et Cie. Paris, 1961, p. 702.
- (18) CHARLOT, G., "Les méthodes de la Chimie analytique", analyse quantitative minérale 4° ed., Masson et Cie. Paris 1961, p; 962.
- (19) CUNNINGHAM, G. W., WARD, J. J., ALEXANDER, C. A., U. S. at. Energy, Comm. Rep. Octobre 1962, B M I 1601.

- (20) DAANE, A.H., 1942, C.T., 422.
- (21) DUBUISSON, J., Brevet Français n° 809.566
- (22) DUBUISSON, J., HOUYVET, A., LEBOULBIN, E., LUCAS, R.,
MORANVILLE, C., Genève 1958. A/Conf. 15 P/1162.
- (23) E.I. DU PONT DE NEMOURS, Brevet français 1961, n° 1.266034.
- (24) EGLOFF, G., SCHAAD, R.E., LOWRY, C.D. Jr., J. phys. Chem.
1930, 34, 2, 1617-1740.
- (25) EHRLICH, P., Z. anorg. allg. Chem. 1949, 259, 1-41.
- (26) ELLIOTT, J.F., GLEISER, M., Thermochemistry for Steel making,
Addison - Wesley Reading Massachusetts, 1960, Vol. 1.
- (27) ENGEL, W.J., N.A.C.A. Technical Note, 1950, Nr. 2187.
- (28) FISCHER, F., BANGERT, F., Brenn. Chem. 1928, 9, 328-33.
- (29) FISCHER, F., BANGERT, F., Brenn. Chem. 1929, 10, 261-5.
- (30) FREUNDLICH, W., CHRETIEN, A., JOSIEN, F.A., C.R. Acad. Sci.,
1956, 242, 2157-9.
- (31) FRIEDERICH, E., SITTING, L., Z. anorg. allg. Chem., 1925, 144,
169-89.
- (32) FUJISHIRO, S., GOKCEN, N.A., J. Electrochem. Soc. 1962, 109,
835-8.
- (33) FUNAKI, K., SEGAWA, T., J. Electrochem. Soc. Japan, 1950, 18,
152.
- (34) GEID, P.V., KUSENKO, F.G., Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Otdel.
Tekh. Nauk. Met. i Toplivo 1960, p. 79.
- (35) GERMAIN, J.E., FREMAUX, J., PONSOLLE, L., Bull. Soc. Chim.
1959, 26, 1371-3.
- (36) GERMAIN, J.E., VANISCOTTE, C., Bull. Soc. Chim., 1957, 24,
692-6.
- (37) GERMAIN, J.E., VANISCOTTE, C., Bull. Soc. Chim., 1958, 25,
964-7.
- (38) GLEISER, M., CHIPMAN, J., J. phys. Chem., 1962, 66, 1539-40.
- (39) GOTTER, P.G., KOHN, J.A., J. amer. Ceram. Soc. 1954, 37, 415.
- (40) HEITLER, W., J. Chim. phys. 1957, 54, 265-8.
- (41) HILPERT, S., ORNSTEIN, M., Ber., 1913, 46, 1669-75.
- (42) HORSTING, C.W., J. Appl. Physics, 1947, 18, 95-9.
- (43) HUBER, E.J. Jr., HEAD, E.L., HOLLEY, C.E. Jr., STORMS, E.K.,
KRIKORIAN, N.H., J. phys. Chem. 1961, 65, 1846-9.
- (44) HUBER, E.J. Jr., HOLLEY, C.E. Jr., Symposium on the thermodyna-
mics of Nuclear Materials, Vienna, Austria, May 21-25, 1962,
SM-26/26.
- (45) HUFF, G., SQUITIERI, E., SNYDER, F.E., J. amer. Chem. Soc.
1948, 70, 3380-1.

- (46) HUMPHREY, G. L., J. amer. Chem. Soc. 1951, 73, 1587-90.
- (47) HUMPHREY, G. L., J. amer. Chem. Soc. 1954, 76, 978-80.
- (48) HURD, D. T., Mc.ENTEE, H. R., BRISBIN, P. H., Ind. Engng. Chem. 1952, 44, 2432-5.
- (49) HUME-ROTHERY, W., MABBOTT, G. W., CHANNEL-EVANS, K. M., Phil. Trans. Royal. Soc. 1934, 233, 1.
- (50) HÜTTIG, G. F., FATTINGER, V., KOHLA, K., Powder Met. Bull. 1950, 5, 30-7.
- (51) KALISH, N. S., BOWMAN, F. E., CRANE, J., Nuclear Fuel Research Quarterly Progress report, oct. 1 to Dec. 31, 1959, N. Y. O. 2685, p. 23-42.
- (52) KALISH, N. S., BOWMAN, F. E., CRANE, J., Nuclear Fuel Research Quarterly progress report, period ending september 30, 1959, N. Y. O 2684, p. 19-38.
- (53) KELLEY, K. K., U. S. Bureau Mines Bull. 1960, n° 584 ; 1961, n° 592.
- (54) KELLEY, K. K., BOERICKE, F. S., MOORE, G. E., HUFFMANN, E. H., BANGERT, W. M., U. S. Bureau Mines Tech. Paper 1944, n° 662.
- (55) KING, E. G., J. amer. Chem. Soc. 1949, 71, 316-9.
- (56) KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical technology 1948, 2, 846-54.
- (57) KOTO, H., SUZUKI, K., X-Sen (X-rays) 1948, 5, 15-20.
- (58) KRAINER, H., Arch. Eisenhüttenw. 1950, 21, 33-39.
- (59) KRAMER, L., HAPPEL, J., Acetylene by the pyrolysis of light hydrocarbons N. Y. univ., N. Y. 53, 71-111.
- (60) KRIKORIAN, C. H., 6 Fev. 1962, U. C. R. L. 6785.
- (61) KRIKORIAN, C. H., 1955, U. C. R. L. 2888.
- (62) KUBASCHEWSKI, C., CATTERALL, J. A., Thermodynamic data of alloy, Pergamon, London 1956.
- (63) KUBASCHEWSKI, C., DENCH, W. A., J. Inst. Metals 1953, 82, 87.
- (64) KUBASCHEWSKI, C., EVANS, E. L., Metallurgical Thermochemistry, 3° ed., Pergamon, London 1958.
- (65) KIEFFER, R., KÖLBL, F., "Tungsten Carbide Free Hard-metals" Powder Metall. Bull. 1949, 4/1, 4-17.
- (66) Mc KENNA, P. M., Metal Progress, 1939, 36, 152-5.
- (67) Mc KENNA, P. M., Brevets americains 1937, 2113 353,
1937, 2113 356,
1938, 2124 509.
- (68) MAGNELI, A., ANDERSSON, G., BLOMBERG, E., KIHLBORG, L., Anal. Chem. 1952, 24, n° 12, 1998-2000.
- (69) MEERSON, G. A., KREIN, C. E., J. Neorgan. Chim. Tome V, 1960, n° 9, 1924-30.

- (70) MEIER, W., HUGI, W., SCHEIDEGGER, R., *Schweiz. Arch. Angew. Wiss. u. Tech.* 1960, 26, 29-38.
- (71) METCALFE, A. G., *J. Inst. Met.*, 1947, 72, 591-607.
- (72) MEYER, O., EILENDEN, W., *Arch. Eisenhüttenw.* 1931, 4, 357.
- (73) MILLER, G. L., *Metallurgy of the rarer metals.* London Butterworths Scientific Publications 1959, 6, 676-81.
- (74) MOERS, K., *Z. anorg. allg. Chem.* 1931, 198, 243-55.
- (75) MOISSAN, H., *C.R. Acad. Sci.* 1893, 116, 1225,
1895, 120, 290,
1895, 120, 1320,
1896, 122, 274,
1896, 122, 1297,
1896, 123, 13,
1897, 125, 839.
- (76) NELSEN, F. M., EGGERTSEN, F. T., *Anal. Chem.* 1958, 30, 1387-90.
- (77) NEWKIRK, A. T., ALIFERIS, I., *J. amer. Chem. Soc.*, 1957, 79, 4629-31.
- (78) NOWOTNY, H., KIEFFER, R., *Metallforschung* 1947, 2, 257-65.
- (79) N. V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN, *Brevet Hollandais* 89609(1954)
- (80) PADOVANI, C., *Riv. Combustibili* 1952, 6, 84-104.
- (81) PÂRIS, J., *Communication Personnelle.*
- (82) PÂRIS, J., *Thèse LYON* 1963, p. 106.
- (83) PÂRIS, J., MERLIN, J.-C., *C.R. Acad. Sci.*, 1961, 252, 2241-43.
- (84) PASCAL, P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, IX, 151-59
662-74
983-86
1139-41
- (85) PASCAL, P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale* XII, 100-2
379-80
531-4
- (86) PASCAL, P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale* XIV, 728-30
877-92
363-8
- (87) PASCAL, P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale* XV, 355-71
- (88) PASCAL, P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale* XVI, 826-31
- (89) PICON, M., FLAHAUT, J., *C.R. Acad. Sci.*, 1953, 236, 816-8.
- (90) PRESCOTT, C. H. Jr., *J. amer. Chem. Soc.* 1926, 48, 2534-51.
- (91) RACINE, J., *Thèse BORDEAUX* 1946.
- (92) RAFAL'KES, I. S., TESNER, P. A., *Trudy. Vsesoyzn. Nauch. Issla Inst. Prirod Gazov.* 1958, n° 3, 3-33.
- (93) RAHM, J. A., *Anal. Chem.* 1952, 24, 1832.
- (94) RICHARDSON, F. D., *J. Iron Steel Inst.* 1953, 175, 53.

- (95) RICHARDSON, F. D., JEFFES, J. H., J. Iron Steel Inst. 1948, 160, 261.
- (96) RICHARDSON, F. D., JEFFES, J. H., J. Iron Steel Inst. 1949, 163, 397.
- (97) ROSSINI, F. D., Chemical Thermodynamics, John Wiley and Sons, Inc.
N. Y., 1950, 433.
- (98) RUSS, F., Z. anorg. Chem. 1902, 31, 42-91.
- (99) SAMSONOV, G. V., Ukr. Khim. Zh. 1957, 23/3, 287-96.
- (100) SCHRAMM, W., Z. anorg. allg. Chem. 1927, 161, 231-87.
- (101) SCHULER, D., Thèse Tech. Hochsch. Zürich 1952.
- (102) SCHWARZKOPF, P., HIRSCHL, I., Brevet allemand 1929, n° 720502.
- (103) SCHWARZKOPF, P., KIEFFER, R., Refractory Hard Metals, McMillan
Company N. Y. 1953, p. 47-64.
- (104) SHANTAROVICH, P. S., PAVLOV, B. V., Zh. fiz. Khim. 1956, 30, 811-20,
1960, 34, 960-5.
- (105) SHEVCHUR, V. U., STROM, D. A., ZELIZNIXI, A. M., Nauch Zapriski
L'vov Politekh. Inst. ser. Khim. Tekhnol. 1958, 50, n° 3,
143-51.
- (106) SHOMATE, C. H., KELLEY, K. K., J. amer. Chem. Soc. 1949, 71, 314-5.
- (107) SLADE, R. E., HIGSON, G. I., J. Chem. Soc., 1919, 115, 205-14.
- (108) SMIRNOVA, V. I., CRMONT, E. F., Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1955, 100,
127.
- (109) TESNER, F. A., RAFAL'KES, I. S., Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1952, 87,
821-4.
- (110) TROOST, L., C. R. Acad. Sci., 1893, 116, 1227-30.
- (111) U. S. Bureau of Mines, Bull. 1954.
- (112) WAGMAN, D. D., KILPATRICK, J. E., TAYLOR, W. J., PITZER, K. S.,
ROSSINI, F. D., J. Research Natl. Bur. Standards 1945,
34, 143.
- (113) WEISS, G., Thèse Grenoble 1946.
Ann. Chim. 1946, 1, 446-525.
- (114) WICKE, E., Die Chemie, 1945, 58, 16-8.
- (115) WYSS, R., Ann. Chim. 1948, 12, 3, 215-42.

TABLE des MATIERES.

	<u>Page :</u>
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. - Résumé bibliographique sur les méthodes d'obtention des carbures métalliques	6
1. - Méthodes générales ne faisant pas appel au méthane	7
1.1. - Action du carbone sur le métal	7
1.1.1. - Réaction en phase liquide	7
1.1.2. - Réaction en phase solide	8
1.2. - Action du carbone sur l'oxyde	10
1.2.1. - Réaction en phase liquide	10
1.2.2. - Réaction en phase solide	10
1.3. - Electrolyse de sels fondus	11
2. - Méthodes utilisant le méthane (ou un gaz carboné) comme agent carburant	13
2.1. - Carburation par dépôt à partir d'une phase gazeuse	13
2.2. - Action des gaz carbonés sur le métal ou sur l'hydrure	15
2.3. - Action du méthane sur les oxydes	16
3. - Procédés divers	18
3.1. - Action du carbone sur les sulfures ou oxysulfures	18
3.2. - Carburation des nitrures	18
3.3. - Composés carbonyles	18
3.4. - Action du calcium et du carbure de calcium	18

CHAPITRE II. - Considérations et calculs thermodynamiques sur la carburation par le méthane	22
1. - Dissociation thermique du méthane, ses inconvénients, moyens de l'éviter	23
2. - Prévisions thermodynamiques des réactions de carburation	26
2.1. - Carburation des métaux par le méthane	26
2.1.1. - Molybdène	27
2.1.2. - Tungstène	28
2.2. - Carburation des oxydes par le méthane	29
2.2.1. - Chrome	30
2.2.2. - Vanadium	32
2.2.3. - Titane	36
2.2.4. - Tantale	38
2.2.5. - Niobium	39
2.2.6. - Zirconium	41
2.2.7. - Uranium	42
CHAPITRE III. - Techniques expérimentales	46
1. - Obtention des carbures simples ou mixtes	47
1.1. - Dispositif expérimental utilisé	47
1.2. - Conduite d'une expérience de carburation	48
2. - Examen des produits obtenus	49
2.1. - Analyse thermogravimétrique	49
2.2. - Analyse radiocristallographique	50
2.3. - Mesure des surfaces spécifiques	51
2.3.1. - Principe de la méthode	51
2.3.2. - Appareil utilisé	52
2.4. - Techniques analytiques	57
2.4.1. - Gravimétrie	57
2.4.2. - Volumétrie	57

	<u>Page :</u>
2.4.2.1. - Molybdène	57
2.4.2.2. - Chrome	58
2.4.2.3. - Vanadium	58
2.4.2.4. - Titane	58
CHAPITRE IV. - Carbures métalliques simples	62
1. - Carbure de molybdène	63
1.1. - Composé de départ	63
1.2. - Conditions de la carburation	63
1.2.1. - Emploi du méthane seul	63
1.2.2. - Emploi du propane seul	65
1.2.3. - Carburation par le mélange méthane-hydrogène	67
1.3. - Caractéristiques du carbure de molybdène obtenu	68
1.3.1. - Analyse radiocristallographique	68
1.3.2. - Etude de la réactivité	70
1.3.3. - Mesures des surfaces spéci- fiques	71
2. - Carbure de tungstène	72
2.1. - Composé de départ	72
2.2. - Conditions de la carburation	72
2.2.1.- Emploi du méthane seul	72
2.2.2.- Emploi du mélange méthane- hydrogène	73
2.3. - Caractéristiques du carbure de tungstène obtenu	74
2.3.1. - Analyse radiocristallographique	74
2.3.2. - Etude de la réactivité	74
2.3.3. - Mesure des surfaces spéci- fiques	75
3. - Carbure de chrome	76
3.1. - Composés de départ	76
3.2. - Conditions de la carburation	76

	<u>Page :</u>
3.2.1. - Emploi du méthane seul	76
3.2.2. - Emploi du mélange méthane-hydrogène	76
3.3. - Caractéristiques du carbure de chrome obtenu	77
3.3.1. - Analyse radiocristallogra- phique	77
3.3.2. - Etude de la réactivité	78
3.3.3. - Mesure des surfaces spécifi- ques	79
4. - Carbure de Vanadium	80
4.1. - Composés de départ	80
4.2. - Conditions de la carburation	80
4.2.1. - Emploi du méthane seul	80
4.2.2. - Emploi du mélange méthane-hydrogène	81
4.3. - Caractéristiques du carbure de vanadium obtenu	82
4.3.1. - Analyse radiocristallographi- que	82
4.3.2. - Etude de la réactivité	82
4.3.3. - Mesure des surfaces spéci- fiques	83
5. Carbure de Titane	84
5.1. - Composé de départ	84
5.2. - Conditions de la carburation	84
5.2.1. - Emploi du méthane seul	84
5.2.2. - Emploi du mélange méthane-hydrogène	85
5.3. - Caractéristiques du carbure de titane obtenu	86
5.3.1. - Analyse radiocristallographique	86
5.3.2. - Etude de la réactivité	86
5.3.3. - Mesure des surfaces spécifi- ques	89

6. - Carbures de Tantale et de Niobium	90
6.1. - Composés de départ	90
6.1.1. - Préparation de l'oxalato-tantalate V d'ammonium	90
6.1.2. - Préparation de l'oxalato-niobate V d'ammonium	91
6.2. - Conditions de la carburation	91
6.2.1. - Emploi du méthane seul	91
6.2.2. - Emploi du mélange méthane-hydrogène	91
6.3. - Caractéristiques des carbures obtenus	92
6.3.1. - Analyse radiocristallographique	92
6.3.2. - Etude de la réactivité	93
6.3.3. - Mesure des surfaces spécifiques	95
7. - Carbure de Manganèse	96
CHAPITRE V. - Solutions solides de carbures métalliques	97
1. - Introduction bibliographique	98
1.1. - Intérêt des solutions solides de carbures	98
1.2. - Méthodes générales de préparation des solutions solides de carbures	99
1.2.1. - Fusion	99
1.2.2. - Réaction dans un métal fondu	100
1.2.3. - Carburation d'un mélange d'oxydes	100
1.2.4. - Carburation d'un mélange de métaux	100
1.2.5. - Obtention des solutions solides à partir de carbures préformés	100

2. - Préparation des solutions solides de carbures suivant notre méthode	101
2.1. - Système TiC - TaC	101
2.1.1. - Conditions de travail	101
2.1.1.1. - Composés de départ	101
2.1.1.2. - Conditions de la carburation	102
2.1.2. - Résultats obtenus	102
2.1.2.1. - Existence de la solution solide	102
2.1.2.2. - Caractéristiques de la solution solide	103
2.2. - Système TiC - V C	108
2.2.1. - Conditions de travail	108
2.2.2. - Résultats	108
2.3. - Système TaC - V C	111
2.3.1. - Conditions de travail	112
2.3.2. - Résultats	112
2.4. - Systèmes TiC - NbC et NbC-V C	115
2.4.1. - Conditions de travail	115
2.4.2. - Résultats	115
3. - Conclusions	117
CONCLUSIONS GENERALES	119
BIBLIOGRAPHIE	123
TABLE des MATIERES	129.

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté .

THEORIE DU FRITTAGE EN PHASE SOLIDE .

Vu :

Les Membres du Jury,

A. PÂRIS

R. BERNARD

J. C. MERLIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences,

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 16 Mai 1964.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.

